

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“Estudio microestructural de refractarios expuestos al ataque químico con ceniza de bagazo de tequila de agave para un proceso de gasificación”**

POR

DANIA LORENA SÁNCHEZ RIVERA

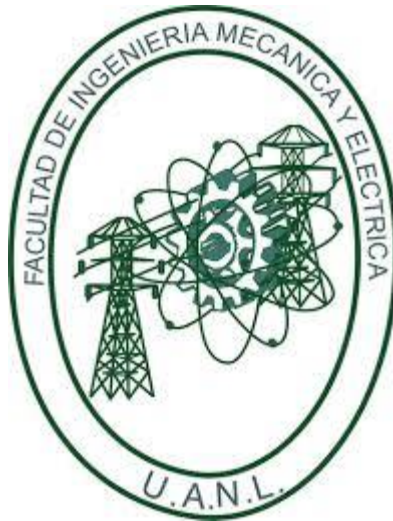
COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

Julio 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“Estudio microestructural de refractarios expuestos al ataque químico con ceniza de bagazo de tequila de agave para un proceso de gasificación”**

POR

DANIA LORENA SÁNCHEZ RIVERA

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

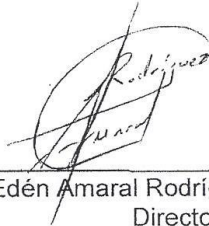
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**


**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Estudio microestructural de refractarios expuestos al ataque químico con ceniza de bagazo de tequila de agave para un proceso de gasificación”** realizada por la estudiante **Dania Lorena Sánchez Rivera**, con número de matrícula 1449649 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de tesis



Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Director



Dr. Rodrigo Puente Ornelas  
Co-director



Dr. José Eulalio Contreras de León  
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

# DEDICATORIA

*A mis padres, por darme la vida, guiarme hacia el camino correcto, porque con su comprensión, cariño y todo su amor desinteresado son mi gran fortaleza, por servirme de apoyo y hacer el gran papel de ser mis mejores amigos, por su dedicación, porque siempre han buscado lo mejor para mí, por disfrutar cada momento que pasamos en la vida, por formarme como una persona con carácter sólido, por ser un buen ejemplo, por compartir experiencias y vivencias únicas.*

# AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, y de manera muy especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por haberme permitido seguir con mis estudios de posgrado.

Agradezco al CONACYT, por solventar mis estudios, y poder culminarlos con de manera satisfactoria en este trabajo de investigación.

A mi director de Tesis, el Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, por su dedicación, criterio, aliento, paciencia y apoyo a lo largo de este trabajo.

Agradezco también a mi revisor de Tesis, el Dr. José Eulalio Contreras de León por sus acertados comentarios y el apoyo brindado a lo largo de este trabajo.

Debo agradecer de manera muy particular y especial a mi co-director de Tesis, el Dr. Rodrigo Puente Ornelas por haber depositado la confianza en mi persona para este trabajo, por su amistad, consejos, motivación, perseverancia, constancia, profesionalismo y sinceridad. No cabe duda de que su participación ha enriquecido el trabajo realizado. Ha sido un privilegio poder contar con su guía y ejemplo, así como también a todas las personas que conforman su equipo de trabajo.

A mi hermano mayor, por ser un gran ejemplo para mí, y del cual aprendí aciertos y de momentos difíciles; al hermano más pequeño, quien tiene un espacio muy especial en mi corazón.

Al Dr. Cornelio Posadas Castillo, por su amistad, amabilidad, consejos y su tiempo compartido, además de ser un ejemplo a seguir e impulsar el desarrollo de la formación profesional de todos los estudiantes.

A mi amigo Ignacio, por su apoyo, soporte, consejos y amistad desde los inicios de mi carrera, hasta el día de hoy.

Al Posgrado en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales, por la oportunidad que me brindaron para estudiar tan honorable maestría.

A todos y cada uno de los Profesores del Programa Doctoral de Ingeniería en Materiales que colaboraron en mi crecimiento profesional y personal.

A mis compañeros generación por su compañía con quienes sin duda terminamos llevando con nosotros muchas experiencias y grandes recuerdos durante nuestra estancia como estudiantes.

Por último, quiero agradecer a todas las personas que han estado conmigo en esta etapa de mi vida, e impulsarme a seguir adelante y con quienes compartí importantes momentos.

# CONTENIDO

<b>ÍNDICE.....</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	3
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	7
<b>NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES.....</b>	9
<b>RESUMEN.....</b>	10
<b>CAPÍTULO I.....</b>	13
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	13
1.1. OBJETIVO DE LA TESIS E HIPÓTESIS.....	16
1.2. ORGANIZACIÓN DE LATESIS.....	17
<b>CAPÍTULO II.....</b>	18
<b>REVISIÓN DE LITERATURA.....</b>	18
2.1. BIOMASA.....	18
2.1.1. Descripción de la técnica.....	18
2.1.2. Ventajas de la utilización de biomasa.....	25
2.1.3. Barreras para el uso de la biomasa y para el proceso de gasificación.....	26
2.1.4. Características de la biomasa.....	27
2.1.5. Uso de la bioenergía en México.....	29
2.2. GASIFICACIÓN.....	32
2.2.1. Pirólisis o descomposición térmica.....	33
2.2.2. Oxidación y combustión.....	34
2.2.3. Reducción o gasificación.....	34
2.2.4. Agentes gasificantes.....	35
2.3. TIPOS DE GASIFICADORES.....	35
2.3.1. Lecho fijo.....	36
2.3.2. Lecho fluidizado.....	36
2.3.3. Gasificador Updraft.....	37
2.3.4. Gasificador Downdraft.....	37
2.3.5. Gasificador Crossdraft.....	38
2.4. GAS PRODUCIDO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y SUS CONSTITUYENTES.....	39
2.4.1. La tecnología de un gasificador Updraft.....	39
2.5. PARÁMETROS DE CONTROL EN PROCESOS DE GASIFICACIÓN.....	41
2.6. USO DE GASIFICADORES EN EL MUNDO.....	43
2.7. PROSPECTIVA DE LA GASIFICACIÓN.....	45
<b>CAPÍTULO III.....</b>	46
<b>REVESTIMIENTO REFRACTARIO EN LA GASIFICACIÓN BIOMÁSICA.....</b>	46
3.1. MATERIALES REFRACTARIOS.....	46
3.1.1. Descripción Técnica.....	46
3.2. LOS MATERIALES REFRACTARIOS EN LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA.....	50
3.3. ESTADO DEL ARTE DE REFRACTARIOS PARA GASIFICADORES DE BIOMASA.....	55
3.4. PROPUESTA DE SISTEMAS REFRACTARIOS PARA LA GASIFICACIÓN BIOMÁSICA.....	70
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	72
<b>METODOLOGÍA.....</b>	72
4.1. INTRODUCCIÓN.....	72

4.2.	PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS CENIZAS DE BAGAZO DE TEQUILA DE AGAVE.....	73
4.2.1.	Proceso de tamizado de las cenizas de bagazo de agave de tequila.....	75
4.2.2.	Caracterización química y cristalográfica de la ceniza de bagazo de agave de tequila.....	75
4.2.3.	Obtención de probetas reactivas de cenizas de bagazo de agave de tequila.....	76
4.3.	DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS REFRACTARIOS PROPUESTOS...	77
4.3.1.	Sistema refractario monolíticos sílico-aluminoso.....	78
4.3.2.	Sistema refractario de circonato de calcio-CaZrO <sub>3</sub> .....	80
4.3.3.	Sistemas refractario comercial de alto cromo.....	82
4.3.4.	Sistema refractario de circonia-ZrO <sub>2</sub> .....	85
4.3.5.	Sistema refractario de magnesita-MgO.....	88
4.4.	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS REFRACTARIAS PARA EL ATAQUE QUÍMICO.....	90
4.5.	CARACTERIZACIÓN DE LOS REFRACTARIOS ATACADOS QUÍMICAMENTE.....	94
4.5.1.	Microscopía óptica.....	94
4.5.1.1.	Preparación de las muestras para el análisis por microscopía óptica.....	95
4.5.1.2.	Análisis de las muestras.....	97
4.5.2.	Nivel de penetración.....	98
4.5.3.	Difracción de rayos-X.....	98
4.5.3.1.	Preparación de las muestras para la difracción de rayos-X.....	99
4.5.3.2.	Análisis de las muestras.....	99
4.5.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	100
4.5.4.1.	Preparación de las muestras para MEB.....	100
4.5.4.2.	Análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	101
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>102</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>102</b>
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	102
5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA DE BAGAZO DE AGAVE DE TEQUILA.....	103
5.3.	ANÁLISIS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA REFRACTARIO 1 (SÍLICO-ALUMINOSO).....	104
5.4.	ANÁLISIS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA REFRACTARIO 2 (CIRCONATO DE CALCIO).....	109
5.5.	ANÁLISIS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA REFRACTARIO 3 (CROMO).....	112
5.6.	ANÁLISIS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA REFRACTARIO 4 (CIRCONIA).....	117
5.7.	ANÁLISIS CORRESPONDIENTE AL SISTEMA REFRACTARIO 5 (MAGNESIA).....	121
5.8.	RESUMEN DE LOS 5 SISTEMAS REFRACTARIOS ESTUDIADOS BAJO EL ATAQUE DE CENIZA.....	124
<b>CAPÍTULO VI.....</b>		<b>126</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>126</b>
<b>CAPÍTULO VII.....</b>		<b>129</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>		<b>129</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>130</b>



# LISTA DE FIGURAS

No. de Figura	Descripción	Pág.
<b>Figura 1.</b>	Diagrama del ciclo de la biomasa.....	19
<b>Figura 2.</b>	Distintos tipos de materias primas.....	22
<b>Figura 3.</b>	Esquema de productos renovables y desechos.....	24
<b>Figura 4.</b>	Esquema general del proceso de gasificación.....	32
<b>Figura 5.</b>	Gasificador tipo Updraft.....	40
<b>Figura 6.</b>	Capacidad de gasificación a nivel mundial y el crecimiento planificado acumulado por año.....	44
<b>Figura 7.</b>	Capa de ceniza adherida al revestimiento refractario.....	52
<b>Figura 8.</b>	Refractarios de SiC expuestos a 90/10 % en mol de una mezcla de $K_2CO_3/KCl$ a 700°C por 7 días, el potasio penetra en la matriz (matriz de silicatos de Ca-Si).....	63
<b>Figura 9.</b>	Refractarios en base $Al_2O_3$ , el potasio difunde hacia la fase silicato.....	64
<b>Figura 10.</b>	Refractarios base alúmina expuestos a la biomasa y desperdicios.....	64
<b>Figura 11.</b>	Imagen del proceso de incineración del bagazo de tequila de agave.....	74
<b>Figura 12.</b>	Residuos resultantes de la incineración del bagazo de agave después de haber sido introducidos en una mufla.....	74
<b>Figura 13.</b>	Ceniza de bagazo de tequila de agave calcinada a 600°C resguardadas en un contenedor hermético.....	75
<b>Figura 14.</b>	Prensa hidráulica Imperial modelo 2000 con capacidad de 12 toneladas.....	77
<b>Figura 15.</b>	Patrones de difracción de rayos-X del refractario monolítico en función de la temperatura de sinterizado.....	79
<b>Figura 16.</b>	Probetas experimentales de circonato de calcio sinterizadas a 1600°C de tres centímetros de diámetro y medio centímetro de espesor.....	81
<b>Figura 17.</b>	Patrones de difracción de rayos-X del refractario base circonato de calcio sinterizado a 1600°C.....	81
<b>Figura 18.</b>	Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo refractario sintético de circonato de calcio, en donde aparece como una única fase identificada el circonato de calcio- $CaZrO_3$ (CZ).....	82

<b>Figura 19.</b>	<i>Patrones de difracción de rayos-X del refractario comercial con alto contenido de cromo.....</i>	84
<b>Figura 20.</b>	<i>Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo comercial de alto cromo en donde aparece la fase oscura identificada como eskolate-<math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> (E) y la fase clara identificada como badeleyita-<math>\text{ZrO}_2</math> (B).....</i>	85
<b>Figura 21.</b>	<i>Patrones de difracción de rayos-X del refractario de circonia.....</i>	86
<b>Figura 22.</b>	<i>Imagen por microscopía electrónica de barrido del ladrillo de circonia en donde la fase brillante es identificada como <math>\text{-ZrO}_2</math>.....</i>	87
<b>Figura 23.</b>	<i>Patrones de difracción de rayos-X del refractario base magnesia sinterizado a <math>1650^\circ\text{C}</math>.....</i>	89
<b>Figura 24.</b>	<i>Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo refractario de magnesia, en donde aparece como la fase identificada como magnesia-<math>\text{MgO}</math> (M) e impurezas correspondientes a partículas de <math>\text{CaO}</math> (C).....</i>	90
<b>Figura 25.</b>	<i>Cortadora d disco de diamante.....</i>	92
<b>Figura 26.</b>	<i>Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C.....</i>	93
<b>Figura 27.</b>	<i>Prueba de ataque químico. (1) Acomodo de pastillas reactivas justo en el centro de cada sistema. (2) Resistencias de disiluro de molibdeno-<math>\text{MoSi}_2</math>.....</i>	93
<b>Figura 28.</b>	<i>Preparación de muestras refractarias una vez atacadas con ceniza fundida. (1) Refractarios después de la prueba de ataque químico. (2) Corte transversal; (3) corte para exponer las zonas corroídas; (4) material para preparación de muestras: resina epóxica y desengrasante; (5) muestras finales; (6) pulido para observaciones microestructurales.....</i>	96
<b>Figura 29.</b>	<i>Desarrollo del proceso de pulido: (1) Muestra colocada en la pulidora marca Struevs LaboPol-1P modelo CE; (2) Lija de carburo de silicio; (3) Pastas de diamante; (4) Paño de microcloth.....</i>	97
<b>Figura 30.</b>	<i>Caracterización de las probetas vía microscopía óptica: (1) Microscopio óptico marca Nikon EPIPHOT integrado con cámara fotográfica marca Nikon modelo FX-35 WA; (2) Zonas de la muestra analizadas.....</i>	98
<b>Figura 31.</b>	<i>Molienda de las muestras: (1) Mortero de porcelana; (2) Mortero de ágata....</i>	99
<b>Figura 32.</b>	<i>Equipo utilizado para el análisis por MEB.....</i>	100
<b>Figura 33.</b>	<i>Difracción de rayos-X correspondiente a la ceniza de bagazo de agave.....</i>	103

<b>Figura 34.</b>	<i>Difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario sílico-aluminoso.....</i>	105
<b>Figura 35.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario sílico-aluminoso. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.....</i>	106
<b>Figura 36.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario sílico-aluminoso.....</i>	107
<b>Figura 37.</b>	<i>Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de circonato de calcio.....</i>	109
<b>Figura 38.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario circonato de calcio. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.....</i>	110
<b>Figura 39.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de circonato de calcio.....</i>	111
<b>Figura 40.</b>	<i>Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de cromo.....</i>	113
<b>Figura 41.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de cromo. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.....</i>	114
<b>Figura 42.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de cromo.....</i>	115
<b>Figura 43.</b>	<i>Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de circonia.....</i>	117
<b>Figura 44.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de circonia. NC= zona de no corrosión; C= zona de corrosión y Escoria.....</i>	118
<b>Figura 45.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de circonia.....</i>	119
<b>Figura 46.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS elaborados en el refractario de circonia.....</i>	120
<b>Figura 47.</b>	<i>Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de magnesita.....</i>	122
<b>Figura 48.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de magnesita. NC= zonas no corroídas, C= zonas con corrosión.....</i>	122

<b>Figura 49.</b>	<i>Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de magnesita.....</i>	123
-------------------	---	-----

# LISTA DE TABLAS

No. de Tabla	Descripción	Pág.
<b>Tabla 1.</b>	Comparación de los tipos de gasificadores convencionales.....	38
<b>Tabla 2.</b>	Lista de posibles interacciones entre refractarios y especies gaseosas .....	54
<b>Tabla 3.</b>	Refractarios seleccionados para la aplicación.....	58
<b>Tabla 4.</b>	Sistemas refractarios empleados en el desarrollo experimental.....	77
<b>Tabla 5.</b>	Composición química del refractario monolítico sílico-aluminoso.....	78
<b>Tabla 6.</b>	Fases cristalinas presentes en el refractario monolítico a 815°C, 1050°C y 1400°C.....	79
<b>Tabla 7.</b>	Principales propiedades del refractario monolítico.....	80
<b>Tabla 8.</b>	Composición química del refractario comercial con alto contenido de cromo.	83
<b>Tabla 9.</b>	Principales propiedades del refractario comercial de alto cromo.....	84
<b>Tabla 10.</b>	Composición química del refractario de circonia.....	85
<b>Tabla 11.</b>	Principales propiedades de los refractarios de circonia.....	87
<b>Tabla 12.</b>	Composición química del refractario de magnesita por fluorescencia de rayos-X.....	88
<b>Tabla 13.</b>	Principales propiedades de los refractarios de magnesita.....	89
<b>Tabla 14.</b>	Ensayos de refractarios por fenómenos de corrosión.....	91
<b>Tabla 15.</b>	Análisis químico (% en peso) por fluorescencia de rayos-X de la ceniza del bagazo de agave de tequila.....	104
<b>Tabla 16.</b>	Análisis químico realizado en el refractario sílico-aluminoso.....	108
<b>Tabla 17.</b>	Características físico-químicas en el refractario sílico-aluminoso antes y después del ataque químico.....	108
<b>Tabla 18.</b>	Análisis químico realizado en el refractario circonato de calcio .....	111
<b>Tabla 19.</b>	Características físico-químicas en el refractario circonato de calcio antes y después del ataque químico .....	112
<b>Tabla 20.</b>	Análisis químico realizado en el refractario de cromo.....	116
<b>Tabla 21.</b>	Características físico-químicas en el refractario de cromo antes y después del ataque químico.....	116
<b>Tabla 22.</b>	Análisis químico realizado en el refractario de circonia.....	120

<b>Tabla 23.</b>	<i>Características físico-químicas en el refractario de circonia antes y después del ataque químico .....</i>	121
<b>Tabla 24.</b>	<i>Análisis químico realizado en el refractario de magnesita.....</i>	124
<b>Tabla 25.</b>	<i>Características físico-químicas en el refractario de magnesita antes y después del ataque químico .....</i>	124
<b>Tabla 26.</b>	<i>Representación de los cinco sistemas refractarios realizados en este trabajo de investigación. PA (%) = porosidad aparente, DB (gr/cm<sup>3</sup>) = densidad de bulto.....</i>	125

## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Abreviación	Nomenclatura	Estequiometría
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido	-
<b>EDS</b>	Espectroscopía por Dispersión de Energías	--
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X	-
-	Dióxido de carbono	$\text{CO}_2$
-	Monóxido de carbono	$\text{CO}$
-	Hidrocarburo	$\text{HC}$
-	Ácido sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S}$
-	Amoniaco	$\text{NH}_3$
-	Ácido cianhídrico	$\text{HCN}$
<b>ATG</b>	Análisis termogravimétrico	-
<b>SGN</b>	Sustituto del gas natural	-
	Circonato de calcio	$\text{CaZrO}_3$
<b>BTA</b>	Bagazo de tequila de agave	-
<b>MUF</b>	Mufla	-
<b>CCS</b>	Compresión en frío	-
<b>HMOR</b>	Ruptura en caliente	-
	Disilisiuro de molibdeno	$\text{MoSi}_2$
<b>Microscopía óptica</b>	MO	-
-	Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3$
-	Óxido de fosfato de potasio	$\text{KPO}_3$
-	Dióxido de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3$
-	Dióxido de silicio	$\text{SiO}_2$
-	Óxido de magnesio	$\text{MgO}$
-	Óxido de calcio	$\text{CaO}$
-	Dióxido de zirconio	$\text{ZrO}_2$

# RESUMEN

Desde que el hombre descubrió cómo controlar y usar el fuego con fines prácticos, el uso como energético de materia orgánica de origen vegetal, hoy en día llamado biomasa, ha sido una constante en el proceso del desarrollo humano [1].

A principios del siglo XIX, la sociedad humana aún vivía una economía agrícola cuya base energética comenzaba ya a diversificarse con la incorporación lenta pero creciente de otras formas de energía. Sin embargo, la biomasa siguió empleándose, pero en menor grado para producir gas que abastecieran ciudades hasta finales del siglo XIX y durante el siglo XX [1].

A mediados del siglo XIX se impone el uso de combustibles fósiles, por lo que la biomasa es sustituida por el carbón y más tarde por otras fuentes energéticas como el petróleo.

El aprovechamiento de la biomasa decrece de forma progresiva presentando en la actualidad un reparto desigual como fuente de energía primaria. Sin embargo, en los últimos años el panorama energético mundial ha variado notablemente. El elevado costo de los combustibles fósiles y los avances técnicos, han posibilitado la aparición de sistemas de aprovechamiento de la biomasa cada vez más eficientes, fiables y limpios. Actualmente, la biomasa como energía renovable se considera una seria alternativa a los combustibles fósiles.

El Consejo Mundial de la Energía reporta que, en 2013, la biomasa suministraba globalmente un 10 % del consumo anual de energía primaria en el mundo. Se proyecta que para el 2050 la biomasa contribuya entre 25% y 30% de la mezcla futura de energía [2].



En base a lo anteriormente descrito, la biomasa es uno de los pilares fundamentales para alcanzar niveles aceptables de producción de energía procedente de fuentes renovables. El aprovechamiento y la mejora del uso eficiente de la biomasa conducen a la generación de empleo, beneficios medioambientales y favorece el desarrollo en zonas rurales. Se podría considerar que el uso eficaz de esta fuente de energía permitiría el avance y progreso de los países y zonas subdesarrolladas, garantizando la sostenibilidad del medio ambiente, así como, la seguridad del abastecimiento energético de nuestra sociedad

Desde sus orígenes, la gasificación de biomasa ha ido mejorando paulatinamente, no solo en aspectos referentes a la eficiencia en la liberación de emisiones más amigables con el medio ambiente, sino incluso en la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de combustible para alcanzar un alta eficiente y rentabilidad.

Es en este contexto que la presente investigación se centra en uno de los elementos más importantes y fundamental (el revestimiento refractario) para el desarrollo de un proyecto general y ambicioso, en el cual se busca diseñar y hacer operar eficientemente un gasificador de biomasa alimentado con bagazo de agave de tequila como nueva materia prima. El gas resultante del proceso será usado como una nueva forma de combustible para la alimentación de sistemas generadores de energía; así mismo, las cenizas que resulten del proceso de gasificación serán aprovechadas y propuestas como materia prima alternativa para la elaboración de nuevos tipos de cementos.

Para desarrollar esta tecnología, es necesario que cada uno de los elementos que conforman al proceso de gasificación, se desempeñen con una alta eficiencia; es por tal razón, que es sumamente importante la etapa de la selección, diseño y desarrollo de materiales refractarios que tengan la capacidad de resistir a las severas condiciones presentes en el interior del gasificador de biomasa, tales como: fluctuaciones de presión de gas, choques térmicos, corrosión causada por cenizas fundidas, compuestos alcalinos y condensación de vapores ácidos, entre otros.

En la presente investigación, se analizaron 5 sistemas refractarios (un sistema refractario tipo ácido basado en un concreto refractario silico-aluminoso, el segundo sistema es un refractario neutro basado en circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$ , el tercer sistema es un refractario comercial con alto contenido en cromo- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el cuarto sistema es un refractario neutro basado en circonia- $\text{ZrO}_2$  y el quinto sistema es un refractario básico basado en magnesia- $\text{MgO}$ ) como posibles candidatos a utilizarse en el proceso de gasificación de biomasa (bagazo de tequila de agave).

Los cinco sistemas refractarios fueron caracterizados para establecer tanto sus propiedades físicas, así como las químicas por medio de ensayos de corrosión estáticos al contacto con cenizas fundidas a  $1450^\circ\text{C}$ , dando seguimiento a las reacciones químicas mediante las técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de dispersión de energía (MEB-EDS).

Los resultados del ataque químico por ceniza fundida indican que todos los sistemas tuvieron interacción química con la ceniza fundida al grado de formar nuevas fases; sin embargo, todas las fases formadas son de relativamente de alto punto de fusión.

Estas fases poseen puntos de fusión superiores a los  $1500^\circ\text{C}$ , temperatura que está por encima del límite máximo de operación de un gasificador biomásico. Por lo tanto, todos los sistemas propuestos podrían ser empleado en el revestimiento de un gasificador biomásico alimentado con bagazo de agave de tequila; sin embargo, es de suma importancia analizar la resistencia al ataque químico en condiciones de ataque dinámico.

El desarrollo de esta investigación fue de invaluable importancia, ya que, al no existir suficiente literatura reportada específica sobre este tema, se amplía el conocimiento sobre los materiales refractarios utilizados en el proceso de gasificación de biomasa.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la demanda de energía se ha incrementado de manera significativa, es por ello por lo que se han buscado fuentes que contribuyan con el abasto de energía. Así mismo, el cuidado del medio ambiente es un tema que juega un papel muy especial en la generación de energía. Hoy por hoy, se buscan continuamente formas limpias, alternas, económicas y con la calidad suficiente capaz de poder reemplazar a los combustibles fósiles.

La comunidad científica-tecnológica ha sumado esfuerzos impulsando la investigación para el desarrollo e implementación de energías renovables, ya que además de ser fuentes que parecen inagotables en el planeta, tienen las características esenciales para cubrir la demanda de mayor energía que hoy en día es notoria y necesaria.

La biomasa es un recurso que ha sido utilizado desde hace miles de años por nuestros antepasados, como un combustible para la producción de calor. Esta materia, además de tener cualidades caloríficas, tiene la ventaja de no emitir CO<sub>2</sub> a la atmósfera al momento de su combustión, todo esto gracias al equilibrio que se realiza desde que es una materia viva (una planta).

En las últimas décadas, grandes esfuerzos han permitido que se realicen investigaciones contribuyendo a que el proceso de combustión sea más eficiente y eficaz obteniéndose un mayor beneficio de la biomasa. A partir de ello, existen procesos térmicos y químicos que han permitido que la biomasa se convierta en un medio sustentable para la producción de energía.

El proceso de gasificación es un proceso termoquímico que fue desarrollado y utilizado durante la segunda guerra mundial, esta tecnología a pesar de ser de gran utilidad a lo largo de ese periodo perdió auge con la introducción de los combustibles líquidos derivados del petróleo. Sin embargo, el incremento continuo en el costo del petróleo ha propiciado que se retomen y desarrollen tecnologías que permitan sustituir a dichos combustibles, con la consigna de preservar el medio ambiente.

Mientras que, la gasificación de biomasa es un proceso termoquímico en un ambiente casi en ausencia de oxígeno que permite la transformación de material orgánico sólido en un gas combustible con un poder energético de gran interés y a un costo significativamente bajo. Dicho gas resultante, después de ser debidamente acondicionado puede ser destinado para la producción de energía térmica o como combustible para alimentar una turbina, motor o caldera. Por ejemplo, la producción de gas con un gasificador de flujo descendente permite la producción de gas con bajo contenido de alquitrán; es decir un combustible con las características necesarias para hacer funcionar un motor de combustión.

El proceso general de gasificación ofrece la posibilidad de utilizar una gran variedad de residuos sólidos biomásicos, lo cual lo hace ser sumamente atractivo y rentable.

Un dato interesante reportado por el Consejo Mundial de la Energía en 2013 apuntaba que la biomasa suministraba globalmente un 10% del consumo anual de energía primaria en el mundo, pero aún más interesante, es lo proyectado para el 2050; es decir, se espera que la biomasa contribuya entre 25% y 30% de la mezcla futura de energía [2].

Por otra parte, como es bien sabido, para lograr una alta eficiencia en los procesos, cada elemento que los conforman debe engranar perfectamente y poseer una sincronización única para contribuir a alcanzar los requerimientos de producción. Este principio básico no es ajeno al proceso de gasificación de biomasa; por lo tanto,

uno de los elementos de gran trascendencia que conforman a este proceso y que contribuye a alcanzar estas altas eficiencias es el revestimiento refractario.

El revestimiento refractario es un elemento, el cual afecta significativamente la operación, confiabilidad y durabilidad del proceso de gasificación de biomasa. Es por eso, que es necesario definir las condiciones de operación, el diseño del reactor y el material refractario usado para las paredes. Estos materiales deben ser seleccionados de una manera inteligente para asegurar la integridad y durabilidad del revestimiento frente a las sollicitaciones térmicas y el ambiente químico en el interior del reactor.

La durabilidad y el tiempo de vida del revestimiento refractario del reactor son factores cruciales para alcanzar altas eficiencias en el proceso de gasificación de biomasa. El refractario seleccionado para esta aplicación debe de ser capaz de resistir los requerimientos térmicos y químicos presentes durante el proceso. Algunos factores principales que afectan a un revestimiento refractario para la conversión termoquímica de la biomasa son: reacción química (corrosión) a altas temperaturas, corrosión por ceniza fundida, corrosión por vapores ácidos y condensados, cambios bruscos de temperatura en el revestimiento refractario, resistencia a las fluctuaciones de presión de gas en el reactor y resistencia del refractario al ataque de sales fundidas con componentes principales tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ , y menores componentes como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

A pesar de un gran número de estudios que se han realizado con el fin de mejorar el proceso de gasificación de biomasa, actualmente es escasa la literatura divulgada acerca de los materiales refractarios utilizados como revestimiento en los gasificadores biomásicos.

Considerando lo anteriormente descrito, esta tesis se centra en el estudio, selección y diseño de sistemas refractarios que presenten propiedades físicas y químicas

sobresalientes para ser usados exitosamente como revestimiento refractario en reactores para gasificación de biomasa.

### **1.1.-Objetivo de la tesis e hipótesis**

El objetivo principal de esta tesis es evaluar microestructuralmente sistemas refractarios después de su interacción química con las cenizas de bagazo de agave de tequila y seleccionar, el sistema refractario con propiedades de resistencia química más adecuadas para posteriormente ser propuesto como candidato en el revestimiento de un gasificador de biomasa de bagazo de agave de tequila.

Así de esta manera, este proyecto de investigación se enfocará en determinar principalmente las propiedades químicas de cinco sistemas refractarios (un sistema refractario tipo ácido basado en un concreto refractario sílico-aluminoso, el segundo sistema es un refractario neutro basado en circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$ , el tercer sistema es un refractario comercial con alto contenido en cromo, el cuarto sistema es un refractario base circonia y el quinto es un refractario de magnesia) expuestos al ataque corrosivo de cenizas fundidas de bagazo de tequila de agave con la finalidad de implementarlo en un futuro a un gasificador de biomasa alimentado por bagazo de tequila de agave.

La hipótesis planteada radica en que las propiedades fisicoquímicas y térmicas que poseen los sistemas refractarios propuestos soportarán el ataque corrosivo agresivo propiciado por las cenizas generadas en un proceso de gasificación de bagazo de tequila de agave.

## 1.2.-Organización de la tesis

Esta tesis consiste en siete capítulos, los cuales serán descritos a continuación:

En el primer capítulo, se plasma una aproximación general al tema de estudio, planteándose el objetivo principal de la presente investigación, así como la hipótesis propuesta.

El capítulo dos presenta una introducción general acerca del concepto de biomasa y el proceso de gasificación.

El capítulo tres incluye una revisión de la literatura acerca de algunas investigaciones relacionadas con el desempeño de materiales refractarios en el proceso de gasificación de biomasa.

En el cuarto capítulo se presenta las características químicas, físicas y mecánicas de los materiales refractarios utilizados para la evaluación del ataque corrosivo por cenizas fundidas, así como la descripción general del material biomásico (bagazo de tequila de agave). También se describe la metodología seguida para la preparación y obtención de las probetas experimentales. Se incluye el detalle de las técnicas de caracterización utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las probetas refractarias atacadas por ceniza y determinar su desempeño químico.

En el quinto capítulo se detalla el análisis de los resultados obtenidos de cada uno de los sistemas refractarios evaluados. Se describen los fenómenos químicos y físicos presentes en la microestructura de los sistemas refractarios, así como su posible influencia en el desempeño durante el proceso de gasificación.

Finalmente, las conclusiones derivadas del análisis de resultados son mostradas en el sexto capítulo y posteriormente en el séptimo capítulo se plasman las sugerencias para investigaciones futuras que complementen esta línea de investigación.

# CAPÍTULO II

## REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. Biomasa

#### 2.1.1. Descripción técnica

La energía es la cualidad más importante de un sistema que puede transformarse modificando su estado produciendo un trabajo, ésta existe en diferentes formas tales como: térmica, mecánica, cinética, potencial, eléctrica, magnética, nuclear, química, etc [3].

La producción de energía tiene un valor clave en las interacciones con el medio ambiente, ya que se hace usos de recursos que son necesarios para la producción de la misma, como son los recursos renovables y no renovables.

La escasez de combustibles fósiles en los últimos años nos ha dirigido a implementar tecnologías que sustituyan las fuentes de energía no renovables por las que sí lo son. Dichas tecnologías, hoy en día se encuentran bajo estudio [4]. Dentro de este grupo emergente de energías se puede enlistar principalmente: la solar, la eólica (viento), la mini-hidráulica (ríos y pequeñas caídas de agua), la biomasa (materia orgánica), la geotermia (calor de las capas internas de la Tierra) y la oceánica [5].

Dado que la presente investigación está direccionada hacia el campo de la generación de energía a través de gasificadores, los cuales pueden ser alimentados con recursos renovables, específicamente biomasa, es importante conocer a detalle esta fuente de energía.



El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica proveniente de plantas, árboles, desechos de animales, desechos de agricultura (residuos de caña de azúcar, arroz, maíz, etc.) desechos del proceso de aserrío (aserrín, cortezas, ramas etc.) y residuos urbanos (basura orgánica, aguas negras, entre otros). Es la fuente de energía renovable más antigua conocida por el ser humano, usada por siglos como materia prima para combustión directa; supliendo las necesidades térmicas de confort, cocción de alimentos, generación de electricidad y producción de vapor.

Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía porque proviene del Sol (ver *Figura 1*). A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía y convierte el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica. Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua liberando la energía que contienen; de esta forma la biomasa funciona a especie de batería que almacena la energía solar.



*Figura 1.- Diagrama del ciclo de la biomasa [6].*

La biomasa se puede obtener de muchas formas, desde cultivos dedicados específicamente a la producción de la misma hasta residuos de actividades industriales, urbanas y agrícolas. De acuerdo al tipo que se emplee dependerá en gran medida su transporte y tratamiento a fin de utilizarla como fuente alterna de energía.

La Asociación Española de Normalización y Certificación define a la biomasa como: *“Todo material de origen biológico excluyendo a aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”*.

De manera general, la biomasa se puede encontrar en las siguientes formas [7]:

**Cultivos Energéticos:** Son todas aquellas plantaciones (árboles y plantas) que se cultivan con la finalidad específica de producción de energía. Por lo general se emplean cultivos de poco mantenimiento y de rápido crecimiento y que se cultivan en terrenos de poco valor productivo. Dentro de los cultivos agrícolas que se emplean actualmente se encuentra el maíz, la caña de azúcar, sorgo, trigo, palma de aceite, girasol y soya. También son útiles para evitar la degradación del suelo, la erosión y generan otra fuente de ingreso para los cultivadores, los cuales no dependen netamente de los productos típicos a los cuales se dedica principalmente la tierra. Presentan como inconveniente que requieren grandes extensiones de tierra para obtener una producción energética rentable, lo cual los hace competir por espacio con los cultivos dedicados al consumo humano y animal; debido a esto se emplean como una cosecha paralela a los cultivos principales (por ejemplo, maíz, café, arroz, caña de azúcar).

**Biomasa de Residuos Forestales:** Son una fuente de biomasa muy importante y que aún no se explota potencialmente dado que en campo se presenta continuamente dificultad para la recolección del residuo y dificultad de su transporte. De cada árbol que se destina a la industria maderera sólo se comercializa un porcentaje aproximado del 20%, un 40% se estima que se deja en

el campo (raíces, ramas etc.) y el 40% restante es lo que corresponde a la astilla, corteza y aserrín generado durante el proceso de aserrío. Los residuos se utilizan por lo general para generar calor mediante combustión directa por algunas industrias.

*Biomasa a partir de residuos agrícolas:* La agricultura genera cantidades considerables de residuos (rastros); se estima en cuanto a éstos que en el campo queda en el proceso de cosecha un porcentaje de más del 60% de la biomasa total que desarrolla el cultivo, aprovechándose solo un 40% que representa el producto. En los procesos pos-cosecha, de ese 40% aprovechable entre 20% y 40% termina también convirtiéndose en material residual. Ejemplos comunes de este tipo de residuos son los generados a partir de los cultivos de arroz y maíz, en los cuales la planta se deja en el área de siembra y se destina el grano hacia las empresas, donde luego de los procesos desarrollados queda finalmente un subproducto (cascarilla de arroz, harina de salvado).

Al igual que en la industria forestal, muchos residuos de la agroindustria son dejados en el campo y aunque es necesario reciclar un porcentaje de la biomasa para proteger el suelo de la erosión y mantener el nivel de nutrientes orgánicos, una cantidad importante puede ser recolectada con fines como la producción de energía, combustibles y otros. De acuerdo a la información consultada dicha cantidad debe ser aproximadamente 50% precisamente para la conservación de la fertilidad del suelo a través de la descomposición natural de la biomasa [8].

Sin embargo, la recolección de esta materia representa uno de los principales inconvenientes al utilizar este material residual, ya que las actividades tradicionales lo dejan todo distribuido en el campo a lo largo de la superficie de cosecha, lo cual implica reunir el material disperso en grandes áreas. Adicionalmente el posterior transporte del recurso (generalmente húmedo) que puede ser desde zonas de difícil acceso incrementa el costo de utilizar estos residuos.

Para aprovechar los residuos agrícolas en especial las pajas como materia prima para la producción de combustible se debe tener en cuenta que el aprovechamiento de este tipo de biomasa depende en gran medida de su disponibilidad, que debe estar entre el 20% y 30%; es decir, se debe dejar la capa superior del suelo al menos cubierta un 70% [9].

El aumento de las actividades agrícolas de no-labranza (cultivos forestales) tiene una impacto sustancial sobre la cantidad de residuo colectable, pero como ya se ha dicho solo una parte de la cantidad total de residuo se debe destinar para aprovechamiento energético [8] para mantener la protección del suelo frente a la erosión eólica [10], fenómeno por el cual el viento arrastra partículas minerales con facilidad debido a la ausencia de una capa vegetal que lo impida, disminuyendo la fertilidad del suelo y su posterior aprovechamiento en cualquier actividad agrícola [11].

En la *Figura 2* se muestran imágenes de materia prima biomásica principalmente de origen agrícola.



**Figura 2.** - Distintos tipos de materias primas.

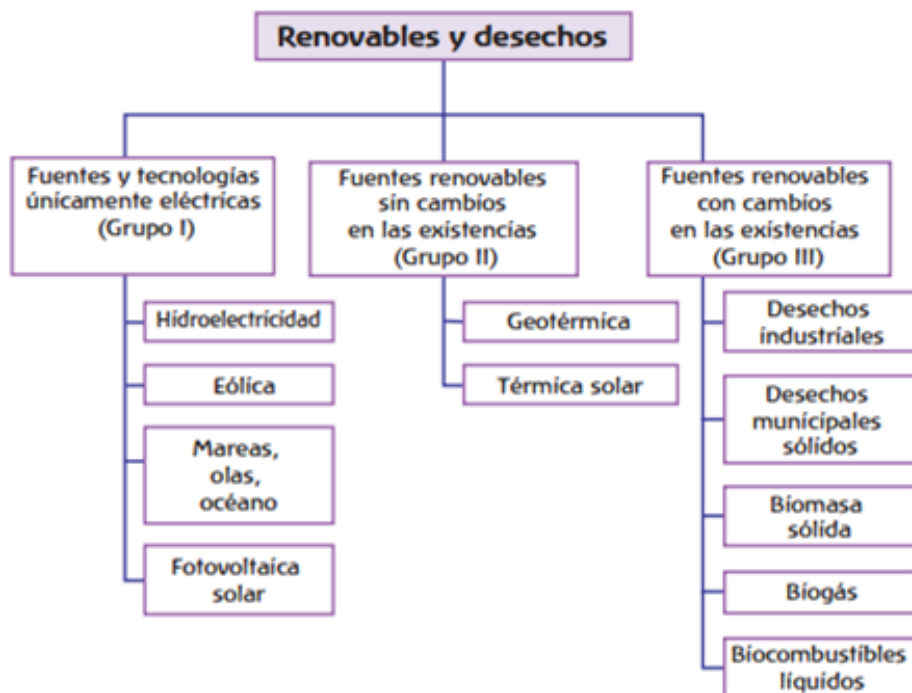
**Desechos industriales:** Éstos son derivados principalmente de la industria alimenticia, la cual genera subproductos y residuos, que pueden ser usados como fuente de energía. Los desechos que se generan en la industria cárnica (avícola, vacuna, porcina) y vegetal (pulpa, cáscaras) son desechos cuyo tratamiento para la empresa significa altos costos; sin embargo, pueden convertirse en materia

prima para la producción de combustibles gaseosos a través de la aplicación de procesos que le den una disposición final diferente a la de los rellenos sanitarios.

*Desechos urbanos:* Los centros urbanos generan gran cantidad de biomasa residual en muchas formas, por ejemplo: residuos alimenticios, papel, cartón, madera y aguas negras. Los países en vía de desarrollo por lo general carecen de adecuados sistemas para su procesamiento entre otros aspectos por la falta de medios de recolección y tecnologías para reciclar o disponer de ella, lo cual repercute en problemas de contaminación de suelos y cuencas. En países con alta densidad de población se presenta mayor producción de biomasa desde las fuentes urbanas; Estados Unidos, Australia y Dinamarca son los países donde mayor producción de residuos sólidos urbanos se encuentra con una producción de 760, 690 y 660 kilogramos de residuo por persona anualmente respectivamente [12].

Toda esta materia orgánica en descomposición produce compuestos volátiles (metano, dióxido de carbono, entre otros) que contribuyen a aumentar el efecto invernadero, pero tienen un considerable valor energético que puede ser utilizado para la generación de energía—limpia. En el corto y mediano plazo, la planificación urbana deberá incluir sistemas de tratamiento de desechos que disminuyan eficazmente las emanaciones nocivas al ambiente, dándoles valor por medio del aprovechamiento de su contenido energético, pues aproximadamente el 80% de todos los residuos orgánicos urbanos pueden ser convertidos en energía [13].

Por otra parte, podemos clasificar a los productos renovables y desechos en tres grupos principales (ver *Figura 3*):



**Figura 3.-** Esquema de productos renovables y desechos.

*Grupo I.-* incluye los productos que necesitan transformarse en electricidad para captarse (como la hidroelectricidad o la solar fotovoltaica).

*Grupo II.-* incluye los productos que, una vez que existen, pueden tener múltiples usos en los sectores de la transformación y consumo final (como la geotermia o la térmica solar); por su naturaleza, estos productos no pueden almacenarse en un sentido convencional y, por lo tanto, son productos para los cuales no se puedan reportar datos sobre cambios en las existencias.

*Grupo III.-* incluye productos que existen y se usan para múltiples propósitos en los sectores de la transformación y consumo final (como los desechos, la leña, el biogás y los biocombustibles líquidos); por su naturaleza, sí pueden almacenarse en un sentido convencional, y sí son productos para los cuales se pueden reportar datos sobre los cambios en sus existencias [14].

### ***2.1.2. Ventajas de la utilización de biomasa***

El uso de la biomasa como recurso energético supone muchas ventajas medioambientales:

- El paso de un fenómeno de combustión a un proceso de gasificación permite reducir las emisiones de azufre, entre otros metales pesados, y de partículas a la atmósfera, a la vez que se aumenta la vida útil de los equipos.
- Con la gasificación, se disminuye la temperatura de reacción, reduciendo las emisiones de sustancias contaminantes como CO, HC y NOx.
- Usando como combustible la biomasa de origen vegetal, se tiene como ventaja el denominado ciclo neutro de CO<sub>2</sub>, sin contribución al efecto invernadero.
- Con la biomasa en aplicaciones domésticas, se obtiene la reducción de los riesgos de escape de gases tóxicos y combustibles en las casas.
- La prevención de incendios forestales y de plagas de insectos.
- El aprovechamiento de residuos agrícolas, evitando su quema en el terreno y su vertido sin control.
- La posibilidad de la utilización de tierras de barbecho con cultivos energéticos.
- La independencia de las fluctuaciones de los precios de los combustibles provenientes del exterior, ya que no son combustibles importados, puesto que se trata de combustibles autóctonos.

- La revalorización del residuo derivado de su uso para biomasa. Donde antes las empresas pagaban por la retirada de ciertos residuos, ahora las mismas perciben ingresos por el mismo motivo.
- La mejora socioeconómica de las áreas rurales, repercutiendo en la creación de puestos de empleo.
- Por último, el aprovechamiento de la biomasa a escala mundial bastaría para satisfacer todo el consumo energético, conservando la biodiversidad [15].

### ***2.1.3. Barreras para el uso de la biomasa y para el proceso de gasificación***

Las barreras técnicas, económicas y sociales parecen inabordables actualmente para el aprovechamiento de la biomasa en la sustitución de combustibles fósiles. Aunque, sin ser el desarrollo de esta tecnología relativamente alto, constituye un gran aporte dentro del ámbito energético en lo que se refiere a las energías renovables, excluyendo a la energía de origen hidráulico que es la de mayor aporte.

Podemos suponer, que el principal problema en el uso de la biomasa se encuentre en su recolección, transporte y almacenamiento, todos ellos procesos que encarecen su uso. La materia prima para ser aprovechada como biomasa tiene una baja densidad energética, lo que significa que ocupa mucho volumen y, por lo tanto, ofrece problemas en su transporte y almacenamiento [16]. Los residuos que se utilizarán para fines energéticos deben ser tratados y acondicionados para su posterior uso como materia prima en un reactor de gasificación. También el gas obtenido como combustible para otras aplicaciones debe ser tratado para no causar perjuicio en la mayoría de motores y calderas de combustión. De hecho, el costo de producción energética proveniente de la biomasa es mayor que para el caso de la energía con origen en combustibles fósiles.



En el caso de que se usase la biomasa en procesos de combustión para obtener energía, se obtendría un menor rendimiento energético en comparación con los combustibles fósiles. También existen barreras para el uso de la gasificación como medio alternativo a la combustión. Aunque el paso de un fenómeno de combustión a gasificación implica la reducción de los metales pesados evaporados en la atmósfera, a la vez que se aumenta la vida útil de los equipos y se disminuye la temperatura de reacción, y con ello las emisiones de NOx a la atmósfera, desde el punto de vista social, la gasificación es menos atractiva que la combustión, tecnológicamente más conocida y dominada.

La mayor parte de la producción de biomasa tiene un carácter estacional, lo que la hace dependiente de la época y lugar donde se localice la producción. Tampoco se debe olvidar que el uso de cultivos para su aprovechamiento energético, que antes fueron usados con fines alimentarios, puede provocar un aumento de precio de los alimentos derivados de estos cultivos.

Por otro lado, es necesario resolver los problemas técnicos derivados de las cenizas, como son los atascamientos y las cenizas volantes. En los últimos años, se ha experimentado con cañones de plasma para resolver este inconveniente en reactores de biomasa con origen en residuos sólidos urbanos.

#### ***2.1.4. Características de la biomasa***

Las tecnologías comerciales actuales permiten procesar prácticamente todo tipo de combustibles con origen biomásico, aunque se deben cumplir una serie de condicionantes para conseguir un eficiente funcionamiento en el sistema aprovechando toda la biomasa disponible.

La biomasa utilizada en el reactor debe tener una densidad mínima de 200 a 250 kg/m<sup>3</sup>, puesto que densidades menores provocarían problemas en el manejo de la biomasa en los conductos verticales. Además, con densidades menores se dificultaría la gasificación en lecho fluidizado, ya que la biomasa sería arrastrada por el gas de síntesis (*syngas*), ocasionando una pérdida de eficiencia y disponibilidad.

Por otro lado, el tamaño de las partículas de biomasa debe ser homogéneo y estable en el tiempo, siendo, además, lo suficientemente pequeño como para conseguir que las reacciones se desarrollen a una velocidad adecuada y en un volumen razonablemente pequeño. Un tamaño de partícula pequeño permite aumentar la calidad del *syngas*, aumentar el tiempo de residencia para la rotura de las fracciones más pesadas y condensables (alquitranes), o bien para reducir el tamaño del reactor. No obstante, como ya se ha mencionado, un tamaño demasiado pequeño podría hacer que la biomasa se atascara en los conductos o que fuera arrastrada junto con las cenizas volátiles al exterior del reactor antes de tiempo. Generalmente, el diámetro de partícula no debe ser inferior a 2 ó 3 milímetros [17]. Diámetros inferiores a 2 mm provocan elevadas pérdidas de carga en gasificadores de lecho fijo de corrientes paralelas, disminuyendo la cantidad de aire disponible en la zona de oxidación, reduciendo la calidad del gas de síntesis obtenido, incrementando el contenido de alquitranes en el gas.

En cuanto a la humedad de la materia a gasificar, valores del 10 al 15% son los más adecuados. Secar en exceso la biomasa presenta dos inconvenientes: a medida que se seca más el proceso resulta más costoso en términos energéticos y económicos; una biomasa secada más allá de su punto de equilibrio recupera la humedad al entrar con el aire ambiente. Generalmente, la humedad facilita la formación de hidrógeno, sin embargo, reduce la eficiencia térmica.

Un análisis elemental de la biomasa permite conocer la cantidad de aire u oxígeno que es necesario introducir como primera aproximación. Un análisis inmediato de la biomasa proporciona información sobre la cantidad de carbono fijo, volátiles, humedad y cenizas. Estos datos son importantes cuando se desea seleccionar la tecnología de gasificación y el tiempo de residencia en el reactor, para reducir al máximo los in-quemados carbonosos (*char*), es decir, agotar al máximo el poder calorífico inferior de la biomasa.

Conociendo el poder calorífico del combustible se obtiene una idea aproximada del poder calorífico del gas de síntesis. El poder calorífico se puede calcular a partir del análisis elemental. Además, es importante que el volumen de cenizas entrantes (fracción mineral mezclada o adherida al combustible) sea lo más reducido posible, puesto que las cenizas absorben calor, ensucian los filtros, erosionan los conductos e incluso pueden llegar a ocasionar sinterización.

#### ***2.1.5. Uso de la bioenergía en México***

En México, la biomasa aporta el 4.22% del total de la energía primaria [18]. El recurso básico es madera forestal en forma de leña y carbón vegetal. Se estima un consumo de 38 millones de metros cúbicos de madera al año, es decir, tres y media veces superiores al uso del papel, muebles, y la construcción [19]. Cerca del 66% van al sector doméstico de autoconsumo y alrededor del 2% para producir carbón vegetal, aproximadamente 2,500 toneladas en el 2012. El resto va, en partes iguales, al sector doméstico comercial y a pequeñas industrias.

El potencial de la biomasa en México no ha sido cuantificado en forma integral, pero hay cifras sobre su valor en varios sectores.

Su potencial energético bruto se ubica entre 3,000 y 4,500 Petajoules (PJ) por año [20], considerando madera de bosques naturales y de plantaciones forestales, subproductos agrícolas, cultivos energéticos y residuos sólidos urbanos (RSU). Estas cifras representan entre 45 y 67 por ciento de la oferta interna bruta de energía del año 2014.

Algunos autores ubican el potencial de generación eléctrica con biomasa en México por arriba de los 18,500 MW [21] que podrían lograrse en un escenario alto de penetración para el año 2030 [20]. La SENER establece una cifra de 3,642 MW, de los cuales 1,515 pueden implementarse en diez años a partir de residuos: RSU-200 MW; agrícolas-950 MW; pecuarios-278 MW; y forestales-87 MW [22].

De acuerdo con el Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables-PEAER [23], la capacidad instalada para generación en el país a partir de la biomasa es de 680.6 MW. Del total de la bioelectricidad producida, el 90% proviene de la combustión directa de bagazo de caña en ingenios azucareros y el resto de biogás de diversas fuentes. La Prospectiva de Energías Renovables prevé 402 MW en plantas de generación distribuida con biomasa para el año 2028. Aún no aparecen en México plantas de combustión o de gasificación de biomasa, ni plantas de combustión de RSU. El IIE elaboró una guía con información útil para el desarrollo de nuevos proyectos de generación con RSU [24].

Los dos principales cultivos para producir bioetanol para automotores en México son caña de azúcar y sorgo en grano. Se calcula que para el año 2020 habrá suficiente capacidad en el país para atender una demanda anual de bioetanol por casi 350 millones de litros, mientras que de sorgo se podrían suministrar casi 150 millones de litros (CIDB). Para producir biodiésel en México hay tres cultivos no alimenticios con potencial actual para rendir 10 millones de litros al año: palma de aceite, higuierilla, *Jatropha curcas* [25]. Para 2015 se estima una producción de entre 8 y 11 millones de litros de bioetanol, que se espera crezca a entre 175 y 250 millones de litros anuales en 2025 [26] y 350 millones para 2030 [27].

Sin embargo, poco se observa en términos de ampliación de la capacidad nacional de producción, pues de 40 permisos que el gobierno ha otorgado en bioetanol, solamente dos corresponden a proyectos de producción y dos para transporte, el reto son permisos para comercialización. En biodiesel, el gobierno ha otorgado a la fecha 15 permisos para plantas cuya capacidad sea menor a 500 litros por día.

Las principales acciones a la fecha en el área de biocombustibles incluyen una prueba piloto realizada en el período 2008-2009, en la cual una flotilla de vehículos en el área de Monterrey operó con gasolina mezclada con bioetanol al 6%. En la mezcla se usaron 2.38 millones de litros de gasolina Magna y 151,600 litros de bioetanol.

En el período 2010-2011 se destinó financiamiento para la producción de biodiesel. Se reporta la existencia de cuatro plantas y una producción que pasó de 49,000 litros en 2010 a 60,000 litros en 2011. En ese mismo período, el programa Pro-árbol de CONAFOR financió la siembra de más de ocho mil hectáreas de *Jatropha curcas*. También se realizaron pruebas piloto en vehículos utilizando mezclas al 5% de biodiesel como lubricante del diésel ultra bajo en azufre. Por su parte, Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA), quien tiene firmado un convenio con el Gobierno del Estado de Morelos para impulsar la producción de aceite *Jatropha*, presentó en 2010 la iniciativa “Plan de vuelo hacia los biocombustibles sustentables de aviación en México”. Se han realizado ya en el país varios vuelos de prueba utilizando bioturbosina (mezcla de turbosina y biokeroseno producido con aceite de *Jatropha*) suministrada por ASA.

Finalmente, antes de 2008 México no tenía un marco jurídico aplicable a los bioenergéticos, ni en general a las energías renovables. En ese año se emitió la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos-LPDB [28] para promover la producción de insumos y materias primas, así como la producción, transporte y comercialización de bioenergéticos. El Gobierno busca reactivar es sector rural, generar empleo y mejorar la calidad de vida de la población rural con esta ley.

## 2.2. Gasificación

La gasificación de biomasa es un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente con presencia de oxígeno en forma controlada que da como resultado la transformación de un sólido en un gas combustible. Estas reacciones dependen de las condiciones de operación, del combustible y de los elementos del agente gasificante utilizado [29].

Las principales aplicaciones de la gasificación se basan en la utilización del gas producido y la energía térmica que genera el propio proceso, pudiéndose transformarse en vapor que a su vez producirá electricidad mediante un generador eléctrico conectado a una turbina [30].

En la *Figura 4*, se esquematiza de forma general, el proceso de gasificación de biomasa.



**Figura 4.-** Esquema general del proceso de gasificación [31].

Como se puede apreciar, una partícula de biomasa que entra a un gasificador sufre inicialmente un proceso de secado, seguido de una descomposición térmica (pirólisis o volatización). Posteriormente, pueden tener lugar diversas reacciones del tipo sólido-gas o gas-gas, entre todos los componentes presentes, tales como el agente gasificante y los productos de las etapas de secado y descomposición térmica (sólidos, vapores y gases). El orden en que estas etapas se produzcan y la importancia relativa de ellas, vendrá determinado principalmente por el tipo de reactor y el agente gasificante utilizados.

Las principales reacciones que tienen lugar en un gasificador pueden resumirse en 3 etapas que son:

- Pirólisis
- Oxidación
- Reducción

#### ***2.2.1. Pirólisis o descomposición térmica***

Etapa en la que la descomposición térmica de la biomasa se da en ausencia total de oxígeno. Bajo procesos lentos y temperaturas de 300 a 500°C, el producto obtenido es carbón vegetal; mientras que, bajo procesos rápidos (segundos) y temperaturas entre 800 a 1200°C se obtienen mezclas de compuestos orgánicos de aspecto aceitoso y de bajo pH, denominado aceite de pirólisis. El combustible se descompone en una mezcla de sólido, líquido y gas, tales como:

- Sólidos: Leña, astillas, carbón vegetal, bagazo de tequila de agave.
- Líquidos: Alquitraneos, aceites, aldehídos, alcoholes, cetonas y ácidos orgánicos.
- Gaseosos: Biogás, hidrógeno.

### ***2.2.2. Oxidación y combustión***

La combustión tiene lugar cuando el agente gasificante es un oxidante. El oxígeno o aire implica el conjunto de reacciones de oxidación tanto homogénea como heterogénea, fundamentalmente exotérmica, mediante las que se genera dióxido de carbono, agua y sales minerales (cenizas) y el calor necesario en forma de gases para que el proceso se mantenga.

### ***2.2.3. Reducción o gasificación***

La reducción, es una combustión incompleta de la biomasa a una temperatura entre los 600 a 1500°C en una atmósfera pobre de oxígeno, en la que la cantidad disponible de este compuesto está por debajo del punto estequiométrico; es decir, el mínimo necesario para que se produzca la reacción de combustión. En este caso se obtiene principalmente un gas combustible formado por monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano [32]. La reducción la constituyen las reacciones sólido-gas o en fase gas, mediante las que el sólido remanente se convierte en gas. Se trata de reacciones fundamentalmente endotérmicas, algunas de las cuales tienen lugar en muy poca extensión, o sólo tienen lugar en determinadas condiciones, como ocurre con algunas reacciones de hidrogenación y/o reformado.

Las etapas de oxidación y reducción pueden considerarse conjuntamente en una sola etapa de gasificación en la que tienen lugar todo tipo de reacciones posibles entre el “carbón vegetal” y la mezcla gaseosa presente. La combustión ocurre en la zona de oxidación, donde se liberan aproximadamente 401.9 kJ al quemar 1 mol de carbono y convertirlo en dióxido de carbono [33]. Las reacciones principales de la etapa de reducción son endotérmicas, ya que necesitan absorber energía; por lo tanto, la temperatura de reacción disminuirá durante la reducción.



#### **2.2.4. Agentes gasificantes**

Es importante discutir el papel del agente gasificante, ya que afecta a la calidad del gas generado y a la economía del proceso. La operación autotérmica de un gasificador implica la necesidad de aportar oxígeno, para generar el calor necesario para los procesos de gasificación. La opción más sencilla y económica para esto, es el empleo de aire. Sin embargo, el uso de aire viene acompañado de la consecuente dilución con nitrógeno del gas generado, disminuyendo su poder calorífico y la eficiencia global del proceso.

La posibilidad de utilizar exclusivamente oxígeno por medio de unidades de destilación o adsorción de aire elimina la ineficiencia asociada a la dilución, pero es, por el contrario, difícil de justificar económicamente. Otra posibilidad tecnológicamente atractiva es el uso de vapor como agente gasificante [34]. Esta opción cuenta con la ventaja de que, el vapor es un reactivo en las reacciones de gasificación y reformado y su costo de generación es considerablemente inferior al del oxígeno. Sin embargo, el uso de vapor cuenta con el inconveniente de la necesidad de aportar calor al reactor de manera indirecta. Es por tanto que, aunque el uso de vapor es tecnológicamente viable para la generación de un gas producto de buena calidad y sin dilución asociada al nitrógeno, sigue presentando una economía desfavorable [35].

La puesta en práctica de este concepto de gasificación se ha orientado desde dos enfoques distintos: el uso de mezclas oxígeno vapor y el uso de gasificadores indirectos.

### **2.3. Tipos de gasificadores**

Existe una amplia variedad de reactores que se utilizan para los procesos de gasificación de biomasa. Su elección depende de varios factores, como pueden ser

la granulometría de la biomasa residual, la humedad, la limpieza del gas de síntesis requerida o según el manejo del combustible [36].

### ***2.3.1. Lecho fijo***

En el lecho fijo el combustible permanece estático dentro del gasificador y el proceso de pirólisis va consumiendo la totalidad de la carga ingresada. Estos tipos de gasificadores, a su vez, se subdividen dependiendo del sentido relativo de las corrientes del combustible (biomasa) y agente gasificante.

Cuando las corrientes son paralelas, el gasificador se denomina de flujo descendente, puesto que el sólido entra por la parte superior [37]. Ésta da como resultado que el oxidante y el vapor arrastren las partículas de carbón a medida que fluyen a través del gasificador. Cuando circulan en sentido opuesto, se denomina de flujo ascendente. En estos gasificadores el sólido es introducido por la parte superior y desciende lentamente en contracorriente con el flujo del gas generado por la introducción de los agentes gasificantes (aire u oxígeno y vapor) por el fondo del gasificador.

### ***2.3.2. Lecho fluidizado***

En este tipo de gasificador, fluye aire a través de un lecho de partículas sólidas a velocidad suficiente para mantenerlas en estado de suspensión, y en donde se comienza por calentar externamente el lecho, el material de alimentación (biomasa) se introduce tan rápido al ser alcanzada una temperatura suficientemente elevada. Las partículas del combustible se introducen en el lecho del reactor, se mezclan rápidamente con el material del lecho y se calientan casi instantáneamente, alcanzando así la temperatura del lecho. Como resultado de este tratamiento, el combustible realiza la etapa de pirólisis muy rápidamente, dando como resultado

una mezcla de componentes con una cantidad relativamente elevada de materiales gaseosos [38]. La fase de gas produce una nueva gasificación y reacciones con los alquitranes.

El proceso de gasificación por lecho fluidizado, el agente gasificante mantiene en suspensión inerte al combustible, hasta que las partículas de éste se gasifican, convirtiéndose en cenizas volátiles arrastradas por la corriente del gas de síntesis [39].

De este tipo de gasificadores hay tres clasificaciones: burbujeante, circulante y arrastrado. Todos ellos pensados para grandes cantidades de combustible [40].

### ***2.3.3. Gasificador Updraft***

Este tipo de gasificador tiene bien definidas las zonas de combustión parcial, reducción y pirólisis. El aire es alimentado por la parte baja del gasificador y éste circula en contracorriente. El gas combustible es entregado por la parte superior a unas temperaturas relativamente bajas. El calor sensible del gas es utilizado para precalentar y secar el combustible; con ello, se logran altas eficiencias. Las desventajas que acusa este sistema de gasificación son el alto contenido de alquitrán del gas producido y la capacidad marginal que tiene en su carga y por ende, la imposibilidad de generación de gas continuo que redundaría en dificultades para la utilización en motores de combustión interna.

### ***2.3.4. Gasificador Downdraft***

El gasificador downdraft entrega el gas combustible por la parte baja y la admisión de aire es realizada por la parte media del mismo. Las dificultades que se tiene que enfrentar en esta configuración es el contenido de cenizas y humedad en el gas

producido. Por otra parte, requiere de un tiempo prolongado de encendido en un rango de 20 a 30 minutos. En general este tipo de configuración es más aceptable para aplicaciones en motores de combustión interna y turbinas de gas.

### 2.3.5. Gasificador Crossdraft

Este gasificador tiene ventajas significativas sobre los gasificadores updraft y downdraft. El tiempo de arranque es alrededor de 5 minutos, tienen capacidad de operar con combustibles húmedos o secos y la temperatura del gas producido es relativamente alta. De ahí se desprende que la composición del gas producido tiene un bajo contenido de hidrógeno y de metano. Como desventaja se debe considerar la necesidad de ser utilizados con combustibles con bajo contenido de cenizas, como son la madera y el carbón mineral [41].

En la *Tabla 1* se describen las características generales de los gasificadores convencionales.

**Tabla 1.-** Comparación de los tipos de gasificadores convencionales.

Gasificadores convencionales			
	Flujo de arrastre	Lecho fluidizado	Lecho móvil
<b>Tipos de combustible</b>	Sólido y líquido	Sólido	Sólido
<b>Tamaño del combustible (sólido)</b>	<500µm	0.5-5mm	5-50mm
<b>Tiempo de resistencia</b>	1-10s	5-50s	15-30min
<b>Temperatura de gas de salida</b>	900-1400°C	700-900°C	400-500°C
<b>Temperatura máxima de gas</b>	~1400°C	~1000°C	1000°C

## 2.4. Gas producido de gasificación de biomasa y sus constituyentes

El gas generado después de un proceso de gasificación contiene una mezcla de gases combustibles y no combustibles, agua, polvo y compuestos de sulfuro como ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y compuestos de nitrógeno como ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ) que son indeseables por generar condensados corrosivos y contaminantes en los gases de escape como los  $\text{NO}_x$  que son grandes contribuyentes al fenómeno de la lluvia ácida.

Una característica general de los gases combustibles producto de la gasificación de biomasa es el bajo valor de su poder calorífico que oscila entre 4.5 y 5  $\text{MJ/m}^3$ . Este valor es muy inferior al poder calorífico de los hidrocarburos de uso común en la industria y el transporte.

### 2.4.1. La tecnología de un gasificador “Updraft”

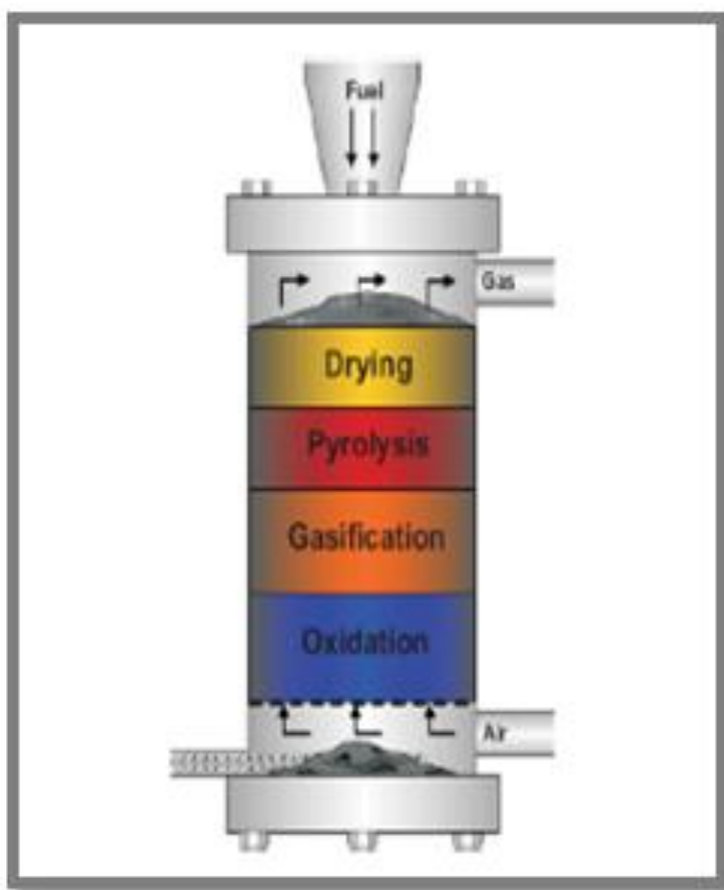
El proceso de gasificación “*updraft*” tiene lugar en un reactor denominado gasificador en el que se introducen la biomasa y el aire. La biomasa entra por la parte superior del reactor descendiendo a través de él y es sometida progresivamente a los procesos de secado, pirólisis, reducción y oxidación. El aire entra por la parte inferior del reactor ascendiendo para salir finalmente el “gas producto” por la parte superior. El “gas producto” es forzado a salir del gasificador mediante un sistema de impulsión que genera depresión abajo del sistema de acondicionamiento del gas, necesario a su vez para evitar obstrucciones de las líneas que conducen el citado gas.

“*Updraft*” es por tanto un proceso termoquímico mediante el cual, se transforma la biomasa en un combustible gaseoso que puede sustituir a otros de origen fósil. Por ser un gas, su combustión será de elevado rendimiento, bajas emisiones a la atmósfera y fácil control.

Existe un gran número de empresas afectadas por el protocolo de Kyoto que podrán utilizar esta tecnología para disminuir sus emisiones de  $\text{CO}_2$ : cementeras, ladrilleras, centrales térmicas de generación y también las centrales de calefacción de distrito.

Esta tecnología presenta la ventaja de que no requiere un pre tratamiento excesivo de la biomasa a emplear, siendo válida para un amplio intervalo de tamaños, elevados porcentajes de humedad (hasta con el 50% de humedad) y bajo punto de fusión de cenizas como la paja de cereal, ya que se puede controlar la temperatura de la zona de oxidación mediante la humidificación del agente de gasificación.

En la *Figura 5* se muestra la imagen de un gasificador tipo “updraft”.



**Figura 5.-** Gasificador tipo updraft [41].

## 2.5. Parámetros de control en sistemas de gasificación

El diseño y operación de un gasificador requiere la comprensión de los efectos de: (1) los diversos tipos de biomasa y (2) los parámetros de operación, los cuales impactarán de forma determinante en el rendimiento del sistema.

Los diferentes tipos de biomasa poseen propiedades físicas, químicas y morfológicas muy distintas entre sí, las cuales afectan las características del proceso de gasificación. Para elegir un tipo de biomasa, es muy importante considerar su poder calorífico [42].

La pirólisis y gasificación son procesos termoquímicos, donde la temperatura y el calentamiento tienen efectos importantes [43]. Los datos que ofrece un análisis termogravimétrico (ATG) son útiles para comparar los parámetros de la reacción, tales como la temperatura y velocidades de calentamiento [44].

En general, las variables que afectan la velocidad de gasificación son: tamaño de partícula de la biomasa, la estructura de la biomasa (morfolología), relación agente gasificante/biomasa, velocidad de calentamiento, temperatura, presión y alquitránes.

A continuación, se describen cada una de estas variables:

Tamaño de partícula de la biomasa: Dado que, en el reactor de gasificación ocurren procesos tales como, calentamiento de la partícula sólida, difusión y absorción de reactivos en la partícula; el tamaño de la partícula influye de manera importante, fundamentalmente, en el tiempo de contacto necesario para que las reacciones se completen.

Entre más pequeño sea el tamaño de partícula biomásica, más eficientemente, será transferido el calor; es decir, la temperatura que resulta en la reacción será uniforme a lo largo de la partícula. Cuando se controla este parámetro en la gasificación, la velocidad de reacción será máxima y aumentará exponencialmente con la temperatura. Para los procesos de lecho fluidizado con partículas de tamaños menores a 0.2 cm hasta mayores a 6 cm, la reacción y la transferencia de calor son controlables [45].

Estructura de la biomasa: Si la biomasa es altamente porosa, la superficie para la reacción es muy alta y la difusión del reactivo/producto será fácil. Cuando la biomasa es menos porosa, la temperatura varía desde el máximo en el exterior al mínimo en el interior [46].

Relación agente gasificante/biomasa: Es probablemente el parámetro más determinante de aquellos que se puede manipular directamente. Centrándose en los procesos de gasificación con aire u oxígeno, puede indicarse en general que un aumento de la cantidad de oxígeno suministrado favorece la formación de dióxido de carbono.

Velocidades de calentamiento: La formación de residuos carbonosos es minimizada por velocidades de calentamiento elevadas. Productos de forma gaseosa son obtenidos a velocidades de calentamiento altas, así mismo, la temperatura máxima es alta. Si el producto final deseado es un hidrocarburo líquido o bio-aceite, la pirólisis rápida es el tipo de proceso preferido [47].

Temperatura y presión: Es un parámetro importante en todas las etapas del proceso de gasificación y, por tanto, lo es para el rendimiento final del mismo. En concreto, las proporciones entre residuos carbonosos, alquitranes y gas en los productos de pirólisis dependen estrechamente de la velocidad de calentamiento y la temperatura.



El aumento de la presión favorece las reacciones de gasificación, haciendo aumentar las proporciones de hidrocarburos. En los gasificadores se trabaja a presión atmosférica, pero se puede aplicar hasta 30 bares.

La temperatura es un parámetro importante, ya que influye en los equilibrios de reacción afectando el rendimiento del proceso. En general, en la etapa de gasificación propiamente dicha, el aumento de temperatura favorece al aumento del contenido en el gas de productos como  $H_2$  y  $CO$  en detrimento del  $CH_4$  y del  $H_2O$  [48].

Alquitranes: Los denominados genéricamente como alquitranes son en realidad una extensa familia de hidrocarburos. Su presencia en los procesos de combustión y en particular en la gasificación es fundamental para la explotación de la planta. Desde el punto de vista operacional, el gran problema es que, a las temperaturas de operación superiores a  $500^{\circ}C$ , los alquitranes se hallan en forma de vapor y por tanto, su comportamiento es similar al de los gases. Cuando el gas de síntesis se enfría, los alquitranes condensan y provocan una serie de problemas de corrosión, erosión o medioambientales [49].

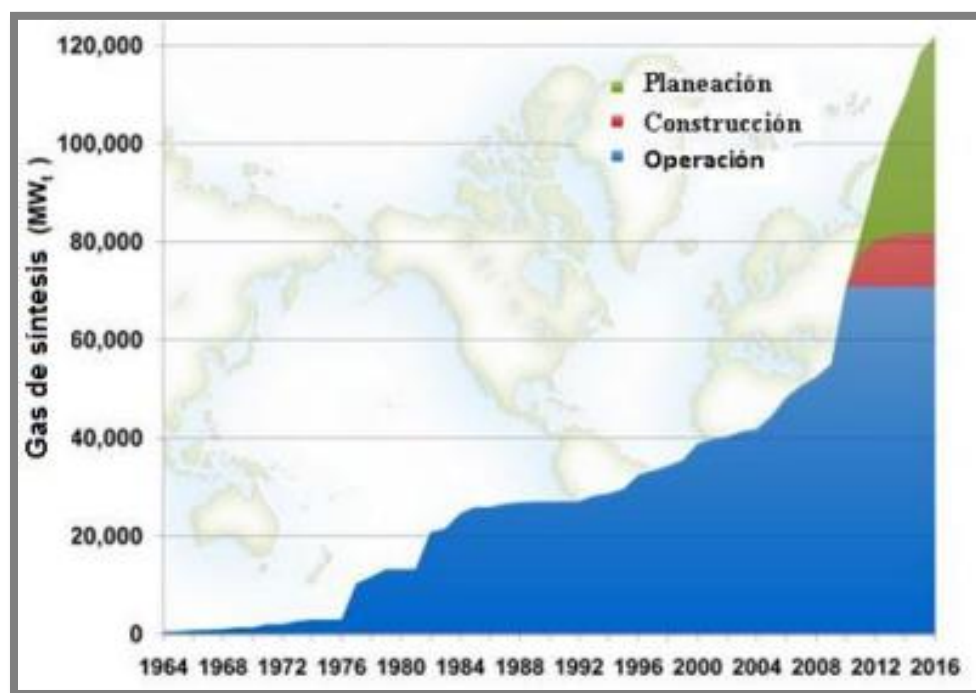
## 2.6. Uso de gasificadores en el mundo

En los últimos 10-15 años ha comenzado el resurgimiento de la tecnología de gasificación. Entre las razones para tal resurgimiento se encuentra el espectacular aumento de los costos de energía. Además, la percepción es que estas tendencias son a largo plazo por la rápida industrialización y el aumento de la demanda de la energía en países como China y la India.

La gasificación es utilizada en aplicaciones como la generación eléctrica, la fabricación de productos químicos, sustitutos del gas natural, hidrógeno y combustibles [50].

La base de datos muestra que 11 plantas con 17 gasificadores, se encuentran en construcción y un adicional de 37 plantas con 76 gasificadores, se encuentran en las etapas de planificación para entrar en funcionamiento entre 2011 y 2016. La mayoría de estas plantas utilizan carbón como materia prima.

La capacidad adicional prevista de todas las nuevas plantas de 2011 y 2016 es 51,288 de Mega Watts térmicos (MWt), un incremento de más del 72%. Si este crecimiento es realizado, la capacidad mundial para el año 2016 será 112,106 MWt de la capacidad de gas de síntesis a partir de 192 plantas y 505 gasificadores. La base de datos del Departamento de Energía de EE.UU. de gasificación en todo el mundo muestra que la capacidad de gasificación ha crecido actualmente a 70,817 MWt de salida de gas de síntesis como se muestra en la *Figura 6* y 144 plantas en operación, con un total de 412 gasificadores.



**Figura 6.-**Capacidad de gasificación a nivel mundial y el crecimiento planificado acumulado por año [51].

## 2.7. Prospectiva de la gasificación

La gasificación se ha convertido en la base de la nueva tecnología, así como un medio para convertir el carbón y otras materias primas de carbono en hidrógeno limpio y monóxido de carbono. Se utiliza para crear una variedad de productos con valor agregado para la economía global. Su uso en más de dos docenas de países industrializados y la diversidad de sus productos como son la electricidad, productos químicos, combustibles líquidos para el transporte, el hidrógeno o el Sustituto del Gas Natural (SGN), muestran el enorme potencial para el crecimiento continuo de la industria de la gasificación. Las consideraciones ambientales, incluidas las medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, permiten que la tecnología de gasificación sea la vía para la expansión del uso de esta fuente de energía. En general, el crecimiento futuro de las tecnologías de gasificación estará determinado por el equilibrio del costo de capital y el producto en combinación con los costos ambientales, los requisitos reglamentarios y la aceptación pública.

# CAPÍTULO III

## REVESTIMIENTO REFRACTARIO EN LA GASIFICACIÓN BIOMÁSICA

### 3.1. Materiales refractarios

#### 3.1.1. Descripción técnica

Los materiales refractarios constituyen un conjunto de productos intermedios indispensables en un país desarrollado, ya que sin ellos se detendría toda la actividad industrial en la que se dan condiciones de operación severas (ataque químico, tensiones mecánicas, etc.) y en la que, casi siempre, se requiere la utilización de temperaturas elevadas. Procesos como la cocción, la fusión, afinado de cualquier tipo de material, la calcinación, la clinkerización, así como otros muchos, no pueden desarrollarse si los productos o los equipos de producción (hornos) no están protegidos por materiales refractarios.

El término *refractario* se refiere a la propiedad de ciertos materiales de resistir altas temperaturas sin descomponerse. Estos materiales, se utilizan para elaborar crisoles y recubrir hornos e incineradoras. No hay una frontera clara entre los materiales refractarios y los que no lo son, pero una de las características habituales que se pide a un material para considerarlo como tal, es que pueda soportar temperaturas por encima de 1100 °C sin ablandarse. Además, deben mantener su resistencia y estructura a altas temperaturas, resistir los choques térmicos, ser químicamente inertes, presentar una baja conductividad térmica y un bajo coeficiente de dilatación [52].

Los materiales refractarios son materiales polifásicos y heterogéneos, tanto desde el punto de vista de su composición química como de su estructura física. Así,

estructuralmente los materiales refractarios conformados presentan tres fases perfectamente definidas.

- *Constituyente disperso*, generalmente formado por óxidos simples o compuestos.
- *Constituyente matriz*, generalmente formado por materiales complejos de naturaleza cristalina o vítrea.
- *Porosidad* (macro y micro porosidad)

Por otra parte, los materiales refractarios se pueden clasificar generalmente por su composición química como:

- Refractarios ácidos
- Refractarios básicos
- Refractarios neutros
- Refractarios especiales

Los refractarios ácidos comunes incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla (una caolinita impura). La sílice pura a veces se utiliza para contener metales fundidos. Si a la sílice se le agrega una pequeña cantidad de alúmina, el refractario contiene un microconstituyente eutéctico de bajo punto de fusión y no resulta adecuado para aplicaciones refractarias por arriba de los 1600°C, temperatura que frecuentemente es necesaria para la fabricación de aceros. Sin embargo, cuando se le agregan cantidades más grandes de alúmina, la microestructura contiene cantidades crecientes de mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , con una alta temperatura de fusión. En general estos refractarios de arcilla son

relativamente débiles, aunque poco costosos. Las concentraciones de alúmina superiores a cerca de 50% forman los refractarios de alta alúmina [53].

Estos refractarios debido a su elevada resistencia mecánica a altas temperaturas, pueden emplearse a temperaturas próximas a su punto de fusión, sin embargo, son muy sensibles a cambios bruscos de temperatura especialmente bajo los 650°C.

Los refractarios silico-aluminosos resisten bien los cambios bruscos de temperatura, pero soportan poca presión; en las pruebas se ablandan mucho antes de alcanzar el punto de fusión (1710°C). El comportamiento de este material refractario está entre ácido y neutro y soportan muy bien las escorias y fundentes básicos, tanto más cuanto mayor es su contenido en alúmina. Son los más usados en casi todos los tipos de hogares u hornos y de estufas especialmente para las paredes. El revestimiento de cubilotes se hace con masa refractaria, o con ladrillos sílico-aluminosos aunque también para fundiciones especiales se emplean con el revestimiento básico de dolomita o masa refractaria de sílice [54].

Los refractarios básicos son aquellos ricos en periclase, o sea magnesia sinterizada (MgO), también pueden contener compuestos de calcio, cromo, hierro y carbono. La presencia de sílice es perjudicial para sus prestaciones a temperatura elevada. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque químico por escorias básicas que contienen altas concentraciones de MgO y CaO y encuentran gran utilización en la producción del acero [55]. Típicamente son más costosos que los refractarios ácidos. Como grupo tienen altas densidades, altas temperaturas de fusión y también presentan buena resistencia al ataque químico por óxidos.

La magnesia tiene punto de fusión de 2800°C y la calcia de 2570°C. Las mezclas de calcia y magnesia tienen un punto de fusión del orden de 2300°C. La dolomita calcinada molida o triturada se emplea principalmente en la reparación del

revestimiento en los hornos básicos de fabricación de acero. Se puede mezclar con alquitrán para aglomerar la masa. También se fabrican ladrillos y bloques de dolomita calcinada que se utilizan en la base de las soleras y las paredes de los hornos básicos.

Los refractarios neutros son los que soportan bien las escorias y fundentes ácidos o básicos, pero poseen poca resistencia a la compresión en caliente y a los cambios bruscos de temperatura, un ejemplo de este tipo de refractarios es la cromita y los ladrillos de cromo-magnesio [56]. Se utilizan para separar refractarios básicos de los ácidos y evitar que se ataquen entre sí [57].

El grafito es un refractario de comportamiento neutro, soporta temperaturas hasta de  $1800^{\circ}\text{C}$  y es sensible a las variaciones de temperatura, pero debe estar en ambientes cerrados y que contengan óxidos de carbono para evitar su combustión. Se emplean para fabricar crisoles en la fusión de metales, en electrodos de hornos eléctricos, piqueras de colada y en el crisol del alto horno.

El carborundo o carburo de silicio, tiene una elevada conductividad térmica y gran insensibilidad a las variaciones de temperatura. Se fabrican piezas especiales y se mezclan a veces con grafito para la fabricación de crisoles [58].

Los refractarios especiales generalmente son óxidos de relativamente alta pureza, muchos de los cuales pueden producirse con poca porosidad. En este grupo se encuentran, por ejemplo, la alúmina sinterizada, el óxido de berilio  $\text{BeO}$  (no es aislante del calor), diversidad de carburos (Algunos carburos, tales como el  $\text{TiC}$  y el  $\text{ZrC}$ , no resisten bien la oxidación y sus aplicaciones a alta temperatura son más adecuadas para atmósferas reductoras), nitruros, boruros, el carbono (diamante sin utilidad práctica por su precio) los refractarios especiales son más caros [59]. Los refractarios especiales que se están utilizando cada vez más son las circonas que incluyen la circonia ( $\text{ZrO}_2$ ), el circón ( $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ). Cabe mencionar que este tipo de refractarios son más caros en comparación con los otros [60].

### 3.2. Los materiales refractarios en la gasificación de biomasa

La tecnología de gasificación ha cobrado una gran fuerza, esto debido a que su aplicación es factible una gran diversidad de materiales combustibles, además promueve una baja contaminación al medio ambiente, comparándola con otras fuentes de producción [61, 62]. Para lograr una efectividad de mayor impacto en el proceso de gasificación no es un trabajo sencillo, debido a que para alcanzar un mayor rendimiento del gasificador es necesario tener un excelente revestimiento de materiales refractarios, dicho revestimiento por lo general está constituido de 2 a 6 capas de materiales refractarios, los cuales varían en su densidad y composición química [63]. Durante el proceso de gasificación de biomasa, la energía contenida inicialmente en el combustible es transportada a los productos primarios del proceso buscando maximizar la conversión a gases combustibles, principalmente CO y H<sub>2</sub> pero también obteniéndose productos no deseados como hollín, alquitranes y cenizas [64].

Es sumamente importante que los refractarios que sean empleados en el proceso de gasificación, exhiban un alto desempeño, el cual se determina por la capacidad que tienen dichos materiales a resistir las interacciones químicas cuando estén en contacto con medios agresivos, asumiéndose que éstos tengan buenas propiedades físicas (temperatura de fusión, densidad), mecánicas y térmicas (resistencia al choque térmico). En caso de que estos materiales no presentaran buenas propiedades, resultaría sencillo determinar o detectar fallas atribuidas a fenómenos de ataque químico/disolución o penetración de escorias fundidas, que posteriormente se pudiera observar como un fenómeno de desprendimiento de los refractarios (desgajamiento), y como consecuencia obligaría a realizar el paro no solamente de los mismos gasificadores, sino también, el de todos los procesos dependientes de éstos [65].



El revestimiento refractario es un elemento, el cual afecta significativamente la operación, confiabilidad y durabilidad del proceso de gasificación de biomasa. Es por tal razón, que es importante conocer algunos de los factores principales que afectan a un revestimiento refractario para la conversión termoquímica de la biomasa. A continuación, se enlistan algunos de estos factores [66-68]:

- *Daño del revestimiento por reacción con compuestos alcalinos*

Las causas son las reacciones de compuestos alcalinos (en particular potasio) con algunos componentes refractarios (minerales) formando nuevos compuestos, los cuales tienen un gran volumen comparado al compuesto original. Esto crea tensión en la superficie del revestimiento, lo cual conduce al desgajamiento (desconchamiento), agrietamiento o pandeo, y finalmente al colapso del revestimiento.

Los álcalis usualmente migran a un lugar de daño en forma de vapor, lo cual significa que la parte dañada del revestimiento no tiene que estar forzosamente en contacto directo con la ceniza fundida. Este desorden es conocido no solamente en el quemado de biomasa sino también es un gran problema en la industria del cemento.

Este daño ocurre usualmente en el volumen total del revestimiento y en ciertas zonas con temperaturas de 800-1100°C.

- *Daño en el revestimiento por corrosión de ceniza fundida*

La gasificación de biomasa es principalmente manifestada por la formación de una depositación de ceniza en el fondo del reactor. La capa de ceniza depositada formada por ceniza biomásica es localmente gruesa y de 40 mm. Esta depositación de ceniza fue creada debido a la baja temperatura de fusión de la ceniza biomásica.

Las cenizas contienen sustancias fundibles con un alto contenido de compuestos de metales alcalinos y metales alcalinos de tierra rara. Si éstos ocurren en la forma fundida, reaccionan muy agresivamente con el revestimiento refractario, lo cual lo degrada en un corto tiempo, ya que causa la disolución del refractario (esto debido a que penetra directamente en la cara más caliente del refractario), posteriormente impacta de manera drástica su ciclo de vida a causa del debilitamiento de la microestructura del refractario. Así mismo, también tenemos que tomar en cuenta que las cenizas pueden ser útil dentro del proceso, ya que en caso de que no reaccione con el refractario, pudiera protegerlo con el fin de formar un recubrimiento en contra de la disolución.

Hay dos básicas acciones para prolongar la vida del revestimiento al suscitarse dicho fenómeno:



**Figura 7.-**Capa de ceniza adherida al revestimiento refractario [66].

- (1) mantener la temperatura en la combustión con un espacio por debajo del punto de fusión de la ceniza.
- (2) mantener la temperatura en la combustión con un espacio por debajo del punto de fusión de la ceniza en la cantidad donde las cenizas son solamente una masa muy viscosa.

En la *Figura 7* se muestra la capa de ceniza depositada en el revestimiento refractario.

- *Daño del revestimiento por vapores ácidos*

Este es un problema marginal que ocurre en agregados grandes. Debido a la combustión de varios desperdicios orgánicos pueden ocurrir gases ácidos y vapores en el flujo de gas (compuestos de sulfuro, cloros, etc). Estos son dañinos para el revestimiento en zonas frías (chimeneas, etc).

- *Daño del revestimiento por cambios bruscos de temperatura*

Esfuerzos mecánicos en el revestimiento conducen a la formación de expansión de grietas y la destrucción del revestimiento debido al cambio de temperatura. Este problema no es tan significativo en el revestimiento de las plantas gasificadoras de biomasa, ya que trabajan continuamente como una parte de un gran calefactor. La fluctuación en la energía y temperatura de revestimiento es baja. Sin embargo, el gran peso del revestimiento acumula una cantidad considerable de calor, lo cual involucra un enfriamiento lento y una liberación gradual de la tensión en el revestimiento al apagarse. Por mucho, las condiciones difíciles prevalecen en dispositivos de baja potencia. Estos dispositivos son apagados durante el día algunas horas, esto conduce a un significativo enfriamiento del revestimiento.

- *Daño del revestimiento por ataque de sales fundidas*

El revestimiento refractario puede estar expuesto al ataque de sales fundidas con componentes principales tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ , y menores componentes como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

- *Daño del revestimiento por productos de reacción gaseosa*

El revestimiento refractario puede ser dañado mediante el ataque de productos de reacción gaseosa; es decir, productos de reducción  $\text{H}_2$ , componentes  $\text{H}_2\text{O}$  oxidantes  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , y componentes secundarios  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}$  y vapores de  $\text{NaOH}$ , hollín, partículas de carbón, aerosoles de constituyentes de escoria líquida.

**Tabla 2.-** Lista de posibles interacciones entre refractarios y especies gaseosas [68].

Elementos	Reacción	Condiciones (°C)	Soluciones
<b>CO (g)</b>	$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (depósito de carbón catalizado por hierro con fragilización del revestimiento refractario).  La posibilidad de reducción del óxido de hierro: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	<1000  900-1400	Reducir el contenido de óxido de hierro.  Reducir la sílice en la matriz del material
<b>H<sub>2</sub> (g)</b>	Posibilidad de reducción de sílice: $\text{H}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ ; luego, $\text{SiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$	>1100	Material con baja porosidad
<b>Na (g)</b>	Posible formación de nefelina y silicato de sodio: $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaAlSiO}_4$	>800	
<b>K (g)</b>	Posible formación de leucita: $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KAlSi}_2\text{O}_6$	>900	
<b>CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Alcali (l)</b>	Formación de líquidos de baja viscosidad que pueden causar corrosión del refractario por disolución/precipitación	>1300	
<b>SO<sub>2</sub> (g)</b>	Formación de sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ ...) corrosión por sales	>600	
<b>Cl (g)</b>	Formación de sales fundidas ( $\text{KCl}$ , $\text{NaCl}$ , ...) corrosión por sales de bajo punto de fusión	>600	
<b>Zn (g)</b>	Formación de silicatos de zinc	>800	

En la *Tabla 2* se enuncian posibles interacciones entre el refractario y las especies que contiene el gas.

- *Daño del revestimiento por fluctuaciones de presión*

Las fluctuaciones de presión de gas en el reactor biomásico pueden conducir al daño del revestimiento refractario.

- *Daño del revestimiento por erosión*

Se han observado fenómenos de erosión en la cara más caliente del refractario, cuando éstos, han sido empleados en el revestimiento de gasificadores que operan con alimentación de material sólido. Lo anterior se atribuye a que el material sólido, usualmente es abrasivo cuando es inyectado a velocidades elevadas y además altera la vida útil de los refractarios, la cual ha sido estimada, en base a la literatura de 3 meses a 2 años de vida dependiendo de las condiciones de inyección [69].

### 3.3. Estado del arte de refractarios para gasificadores de biomasa

*Jan Jansa y colaboradores* [66] estudiaron el deterioro de un revestimiento refractario (ISOTHERM V130/13) en la cama de un reactor biomásico. Dicho material refractario era de arcilla quemada, con una temperatura máxima de operación de 1300 °C y la siguiente química:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36%,  $\text{SiO}_2$ -49%,  $\text{CaO}$ -1.4%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.9%. Durante el estudio, se llevaron a cabo 61 corridas en el periodo de operación de la unidad, las cuales duraron entre 8-10 horas. La unidad fue operada cerca de 550 horas en total. También se llevaron a cabo ensayos con 5 tipos de biomasa en forma de pellets: madera “spruce”, miscanthus, hay, wheat Straw and rice Straw. Los pellets fueron fabricados en un tamaño similar en diámetro de 8mm. El estudio concluyó en que el principal problema es causado por la formación de una deposición de ceniza en las paredes del revestimiento. Los depósitos causan la

reducción del volumen del reactor y merma drásticamente la producción de gasificación comparada con lo proyectado. Otro problema puede ser el bloqueo del reactor, el bloqueo del convertidor por una pieza de ceniza depositada o por partes del revestimiento. Esto puede afectar la seguridad o causar una falla irreparable de una gran magnitud, lo cual significará una gran pérdida financiera.

*Dir Volkmann y colaboradores [67]* analizaron bajo condiciones de gasificación a presiones de hasta 40 bar y temperaturas de reacción en la cámara de 950-1450°C (temperaturas correspondientes al área de exposición a la llama directa), cerca de 25 materiales refractarios basados básicamente en: (1) materiales ricos en SiC con buena conductividad térmica, (2) materiales refractarios de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y cromomagnesita de media y baja conductividad térmica.

En el estudio establecen que las condiciones de proceso para la tecnología de gasificación de licor negro (una de las destacadas fuentes de energía de la biomasa) requieren de pantallas de enfriamiento para los materiales del revestimiento refractario para satisfacer las siguientes demandas:

- Resistencia del refractario al ataque de sales fundidas con componentes principales tales como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaOH, y menores componentes como SiO<sub>2</sub>, NaCl, KCl.
- Resistencia del refractario al ataque de productos de reacción gaseosa, ejemplo productos de reducción H<sub>2</sub>, componentes H<sub>2</sub>O oxidantes CO, CO<sub>2</sub>, y componentes secundarios H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, Na y vapores de NaOH, hollín, partículas de carbón, aerosoles de constituyentes de escoria líquida.

Además de los requerimientos anteriormente descritos, hay otras demandas por cubrir para los refractarios como:

- Resistencia al choque térmico durante el encendido o apagado de operaciones en la planta.
- Resistencia a las fluctuaciones de presión de gas en el reactor.
- Enlace firme y durable entre el refractario y el material de la malla de enfriamiento para asegurar el efecto de enfriamiento requerido.

G. Thevenin y colaboradores [68] en el 2014 realizaron ensayos de corrosión a escala laboratorio mediante el método de copa a cinco diferentes refractarios comerciales sometidos al ataque químico por escoria en un proceso de gasificación de biomasa a 1400 °C y 1600 °C por 5 horas. En la *Tabla 3*, se resumen las propiedades de dichos refractarios.

El refractario de alúmina/cromo (referencia A) obtuvo los mejores resultados, ya que no hay impregnación observada y solamente muy poca erosión causada por la superficie de la escoria líquida (la erosión es confirmada por el color verde de la escoria, debido a la disolución del óxido de cromo en la escoria).

Mientras que, el refractario de alta alúmina (referencia C y D) ha sido muy impregnado por la escoria líquida, ya que no hay escoria residual solidificada y el color del refractario cambia alrededor del orificio que contiene la escoria. Hay también poca erosión en la zona que estuvo en contacto directo con la escoria líquida (referencia D).

El refractario de sílice-alúmina (referencia B) presenta una importante erosión alrededor de la escoria, así como también impregnación parcial.

**Tabla 3.- Refractarios seleccionados para la aplicación.**

Referencia	Ladrillo A	Monolítico B	Monolítico C	Monolítico D
<b>Composición (% en peso)</b>				
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	84.0	61.0	94.1	96.5
<b>CaO</b>		1.3	4.9	2.8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1.9	35.0		0.1
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.0			
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		1.0		0.1
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.0			
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	3.0			
<b>Materia prima</b>	Alúmina electro fundida/óxido de cromo/circonia	Alúmina calcinada/andalusita	Alúmina tabular	Alúmina tabular
<b>Tipo de liga</b>	Cerámica	Hidráulica	Hidráulica	Hidráulica
<b>Densidad de bulto (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.4	2.45	2.630	2.98
<b>Conductividad Térmica 1000°C (W/mk)</b>	2.9	1.85	1.35	2.63
<b>Resistencia a la compresión en frío-CCS (MPa)</b>	180	70.130	66.7	65

Las conclusiones a las que llegaron fueron las siguientes:

Para la parte alta del reactor, donde las más altas temperatura son observadas y el riesgo de formación de escoria es importante, un refractario de alúmina/óxido de cromo debe ser seleccionado, el cuál será capaz de resistir a la corrosión por escoria. En la sección de reacción, la temperatura es más baja y el ensayo de corrosión no muestra ninguna degradación e impregnación. Sin embargo, hay un riesgo cuando se tiene la escoria formada en la parte alta deslizándose hacia abajo, pero con una alta viscosidad, por consiguiente, un refractario de alta alúmina para ser la mejor opción en esa parte. Para la parte más baja del reactor, no hay



formación de escoria y la posibilidad de tener formación de escoria deslizándose en esa posición es muy baja, ya que solidifica a temperaturas más bajas. El deslizamiento es también limitado por la formación de especies sólidas en el interior de la escoria. La mejor opción parece ser un refractario de alta alúmina.

*P. Mondal y colaboradores [70]* en su recopilación literaria señalan que los gasificadores de lecho son los gasificadores más extensamente usados. Las temperaturas del gasificador excede los 1500°C, además es operado normalmente a altas presiones (2.94-3.43 MPa). Sin embargo, esas altas temperaturas tienen un impacto adverso sobre los quemadores y la vida del refractario; por lo tanto, este tipo de gasificador requiere del uso de materiales de construcción caros, así como el uso de intercambiadores de calor sofisticados de alta temperatura para enfriar el syngas.

A dichas temperaturas, las escorias pueden penetrar profundamente en los materiales refractarios usados en los gasificadores comerciales antes de solidificar; como resultado, cambios ocurren en la microestructura del refractario y propiedades, lo cual conllevan al aumento de la posibilidad de agrietamiento y pérdida de material. El tiempo vida del refractario está generalmente entre 2-3 años.

*S. Sridhar y colaboradores [71]* señalan la importancia de la evaluación de la escoria en la óptima operación de los gasificadores. El no tener un control de la evolución de la escoria debido a las partículas minerales en las cenizas que no se absorben dentro de la misma, puede conducir a una obstrucción del equipo relacionado con las corrientes de gas y por ende una excesiva corrosión del refractario, la cual puede causar el cambio del revestimiento refractario y por ende apagones en el sistema.

La corrosión por escoria incluye una combinación de ataques mecánicos tales como erosión, desconchado, y choques térmicos, así como disolución química. Los óxidos cerámicos refractarios que constituyen las paredes en los gasificadores están en contacto con la escoria corrosiva bajo altas temperaturas (entre 1250 y 1550°C) y atmósferas en algunos casos reductoras. Cierta número de materiales cerámicos refractarios han sido evaluados para usarse en los gasificadores, entre ellos los materiales con alto contenido de óxido de cromo son los más comúnmente usados debido a su habilidad de soportar los ambientes gasificantes por un periodo suficientemente largo para ser rentable. Los materiales basados en óxido de cromo parecen tener la ventaja en la resistencia contra la corrosión con respecto a la disolución química, la cual es importante en la etapa inicial de la corrosión refractaria. Hay, sin embargo, una iniciativa para desarrollar materiales alternos debido al potencial peligroso de formar cromos hexavalentes y el alto costo asociado con los componentes estructurales de los óxidos de cromo.

La disolución y el establecimiento de las partículas esféricas de alúmina en la escoria sintética gasificante de varias composiciones se estudió a temperaturas de 1200 y 1400°C. Fue observado que la superficie permanece fluida y ninguna reacción en la capa fue formada si la escoria es sin contenido de bajo  $\text{FeO}_x$ . La disolución es controlada por la difusión de especies. El tiempo de disolución de las partículas esféricas (alúmina) en tres diferentes tipos de escoria a 1400°C es de 3150, 1400 y 944s. A 1200°C no hay disolución.

*Jingxx Zhu y colaboradores [72]* señalan que la conversión hecha por gasificación de materiales en base carbono, tales como, carbón, biomasa y coque de petróleo en un gas sintético (syngas), es un combustible rico en monóxido de carbono y gases de hidrógeno. La flexibilidad de utilizar una amplia gama de materia prima puede proveer un incremento en la flexibilidad del combustible y potencialmente una reducción mayor de emisiones de  $\text{CO}_2$  cuando se usa con una captura de carbón y almacenaje.

Sin embargo, con temperaturas de operación y presiones tan altas como 1600°C y 2.8 MPa, las impurezas minerales de la materia prima se funden con la escoria, lo que conlleva a un ataque al revestimiento refractario poroso el cual cubre la coraza de acero del gasificador. Después de que la escoria se infiltra en el refractario, la variación en las propiedades químicas y físicas de los materiales causan agrietamiento y formación de huecos que se forman cerca de la superficie del refractario al punto de penetración.

La penetración de la escoria fundida en el refractario es controlada por la temperatura, la atmósfera gasificante, la porosidad del refractario, la composición de la escoria y las propiedades superficiales de la interface de la escoria con respecto a la microestructura y química del material refractario.

Cierto número de materiales refractarios han sido considerados o evaluados para el uso con carbón y coque de petróleo en un ambiente gasificante, tales como monolíticos electro-fundidos de alúmina-silicato, alta alúmina, cromo-alúmina, cromo-magnesia, alúmina y magnesia, así como materiales refractarios de SiC. Cada uno de estos materiales refractarios tienen sus propios méritos y desventajas en términos de corrosión y desgaste. Los refractarios de alúmina no son usados en gasificadores de escoria con coque de petróleo debido a que el vanadio encontrado en la escoria del coque de petróleo puede agresivamente atacar a los refractarios de alúmina y rápidamente disminuyendo su vida en servicio. Basados en ensayos a escala en laboratorio e industrial, los refractarios de cromo son las mejores propiedades para ser usados en la cara caliente del material refractario, incluyendo sistemas de refractarios con  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

*Jingxx Zhu y colaboradores [72]* realizaron una simulación de infiltración por ataque de escoria en un refractario con alto porcentaje de cromita 90%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados indicaron que la interacción entre el refractario y la escoria resulta en la formación de una capa de espinela de cromo en la interfase superior de la

muestra, la cual limita la infiltración mediante el efectivo bloque el paso de la escoria a través de la microestructura porosa refractaria.

*Markus Reinmoller y colaboradores [73]* estudiaron la corrosión a alta temperatura en un proceso de co-gasificación en un rango de 800-1600°C causada por una mezcla de cenizas de carbón y biomasa (paja de trigo) en refractarios base alúmina con 98% de corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 2% de fase CA ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El grado de penetración de escoria en el refractario de alúmina teniendo 4 tipos de composiciones de escoria HKN (100% carbón), HW10 (adición de 10% de biomasa), HW50 (adición de 05% de biomasa) y WS (100% de biomasa).

Los análisis señalaron los siguientes resultados en orden de menor a mayor penetración de escoria: HKN (1.2 mm) < WS (2.2 mm) < HW10 (2.9 mm) < HW50 (5.8 mm). Se presenta poca infiltración por la escoria tipo HKN y HW10 debido a la presencia de minerales no fundibles a 1600°C dejando una cantidad menor de fase líquida disponible para la penetración.

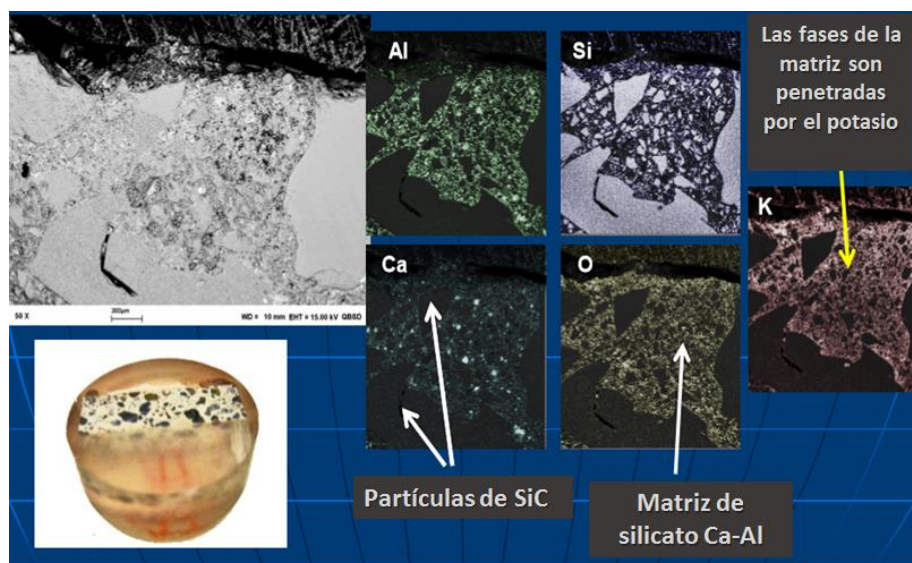
En la escoria tipo HW50 se transforma en una escoria líquida a baja temperatura y por consecuencia se infiltra en su totalidad en el refractario. Alrededor de los granos de alúmina se forma un anillo de reacción en donde comienza la disolución. También es importante señalar que la viscosidad se reduce, lo cual permite una infiltración más profunda. Finalmente, el análisis realizado a la escoria tipo WS muestra que toda la superficie del refractario es mojada; sin embargo, la mayoría de la escoria permanece como una capa vítrea con poca infiltración. Los granos más grandes no son afectados pero la difusión vía fase ligante si es afectada.

*Karol Nicia y colaboradores [74]* estudiaron los fenómenos de corrosión en materiales refractarios con altos contenidos de alúmina y carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) ligados con una pequeña cantidad de silicato. Las condiciones experimentales fueron a dos temperaturas (500 y 700°C) por un día de calentamiento expuestas a dos sales: 100%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 90/10 % en mol de una mezcla de  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KCl}$ .

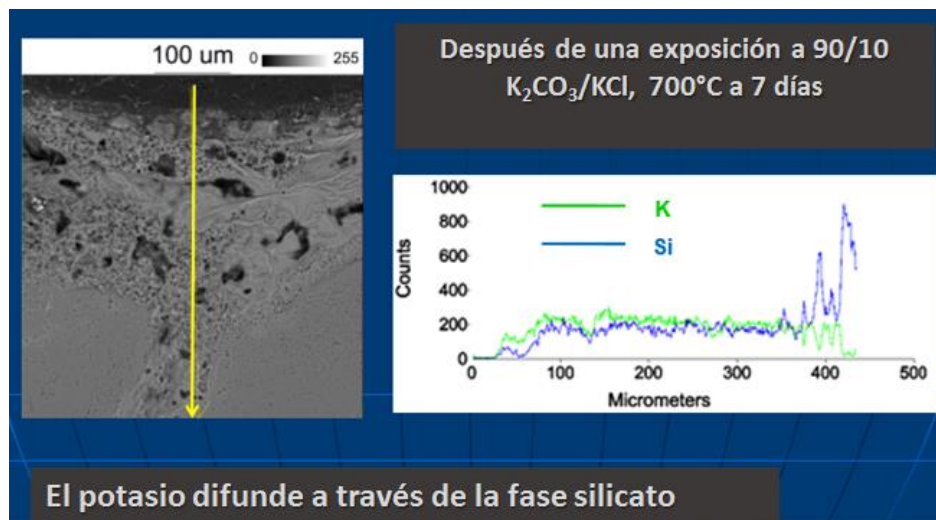
Se observa que en los materiales refractarios de SiC expuestos a 90/10 % en mol de una mezcla de  $K_2CO_3/KCl$  a  $700^\circ C$  por 7 días, el potasio penetra en la matriz (matriz de silicatos de Ca-Si) como es mostrado en la *Figura 8*.

Así mismo en la *Figura 8* se encontró que en los refractarios en base  $Al_2O_3$  el potasio difunde hacia la fase silicatos una vez más como lo mostrado en los refractarios base SiC.

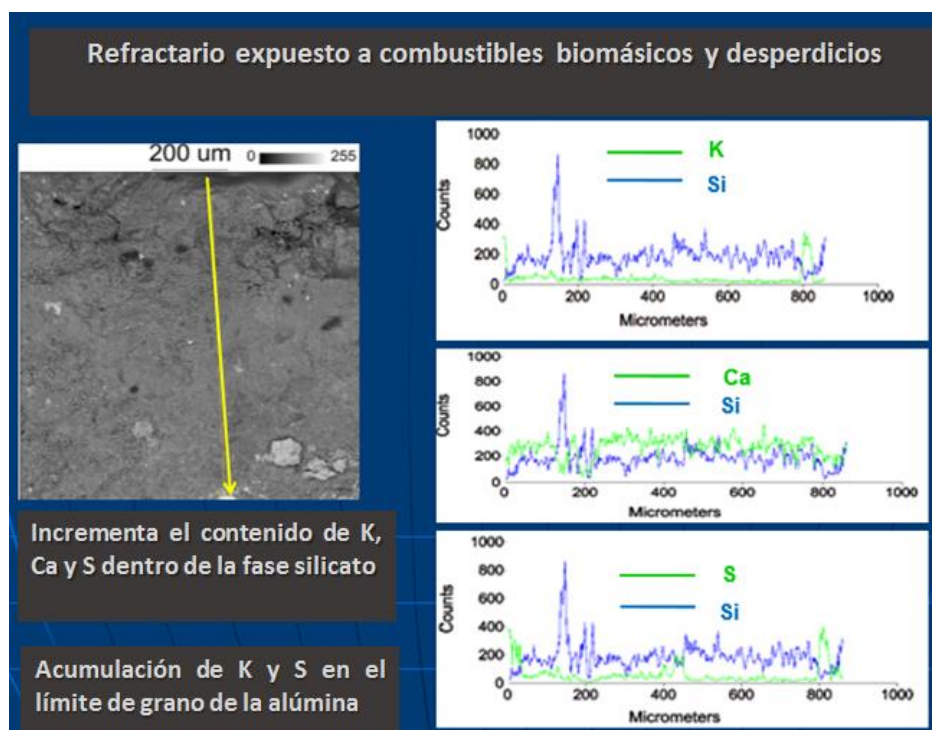
En los refractarios base alúmina expuestos a la biomasa y desperdicios, se señala que hay una mayor acumulación en la fase silicato (matriz) de Ca, S y K. Mientras que, los granos de alúmina presentan contenidos de K y S en los límites de grano.



**Figura 8.-** Refractarios de SiC expuestos a 90/10 % en mol de una mezcla de  $K_2CO_3/KCl$  a  $700^\circ C$  por 7 días, el potasio penetra en la matriz (matriz de silicatos de Ca-Si) [74].



**Figura 9.- Refractarios en base  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el potasio difunde hacia la fase silicato [75].**



**Figura 10.- Refractarios base alúmina expuestos a la biomasa y desperdicios [75].**



*P. Ghore y colaboradores [75]* señalan que a fin de reemplazar los combustibles fósiles como gas de petróleo y aceite crudo por carbón o biomasa como fuente de carbón, la industria de los materiales marca un proceso esencial en la tecnología de la gasificación, sobre todo específicamente en los materiales refractarios. Durante la gasificación el revestimiento refractario protege a la coraza del gasificador de las altas temperaturas y presiones; además tienen que soportar los mecanismos de desgaste tales como: choque térmico, erosión por partículas de carbón, termofluencia y corrosión por escoria fundida. Este último fenómeno es dependiente de la cantidad y el origen de las distintas especies que lo componen como álcalis y elementos de tierras alcalinas. Las investigaciones y experiencias de los años 70's y 80's indican que solamente revestimientos refractarios con un mínimo de contenido de 75% de cromita provee un satisfactorio desempeño en los gasificadores, ya que la cromita muestra muy bajo contenido de solubilidad en escoria de carbón. Además, la cromita reacciona con el hierro de la escoria para formar un espinel hierro-cromo, lo cual sella la superficie del ladrillo refractario de cromo y detiene la penetración de la escoria. Desafortunadamente, la formación de la espinela hierro-cromo favorece al desconchado.

Un material prometedor en extraordinarias propiedades termo-mecánicas y buena resistencia al choque térmico es el espinel  $MgAl_2O_4$ . La adición de espinel a los materiales castables de alúmina mejora la resistencia a la escoria y mejora la resistencia al choque térmico mediante la formación de microgrietas en la matriz. Debido a su alta resistencia a la corrosión a escoria ácida y básica, los castables que contienen espinel han sido extensamente usados como revestimiento en la industria del acero. Investigaciones acerca de la resistencia a la escoria y mecanismos de desgaste de los castables con contenidos de espinel han mostrado un contenido óptimo de espinel en un rango de 20-25% en peso.

Un bajo contenido de espinel resulta en una alta velocidad de corrosión, pero mucho espinel conduce a una alta penetración, ya que el espinel no reacciona con la escoria infiltrada. El CaO de la escoria solamente reacciona con la alúmina para

formar  $CA_2$  y  $CA_6$ , mientras que los iones de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  pueden ser atrapados en la estructura de la espinela. Por lo tanto, la escoria se convierte en un líquido más viscoso rico en sílice, lo que detiene una posterior penetración en la porosidad del castable. Además, la corrosión es afectada por el tamaño de partícula del espinel, el grano grueso reduce la corrosión, pero la penetración de escoria aumenta. Por lo cual, el espinel debe ser adicionado predominantemente a la fracción fina para mejorar la resistencia a la corrosión.

Otras investigaciones están siendo enfocadas hacia el mejoramiento de los castables con contenidos de espinel, mediante la adición de un cemento de aluminato de calcio (CAC). De acuerdo a Yamamura y Parr [76,77] un incremento en el contenido de cemento resulta en una disminución de la penetración de escoria, pero incrementa la velocidad de corrosión. Esto puede explicarse por la formación de una capa densa compuesta de aluminato de calcio como CA,  $CA_2$ , y  $CA_6$  con baja porosidad abierta menos del 10%. Sin embargo, la formación de  $CA_2$  y  $CA_6$  causa expansión volumétrica resultando en la generación de grietas.

La composición específica de la escoria de la producción de acero difiere de la composición de la escoria en el proceso de gasificación. Las mayores diferencias son el alto contenido de sílice, álcali y alúmina, así como una cantidad menor de óxido de calcio, óxido de hierro y óxido de manganeso.

En esta investigación realizada por Gehre y colaboradores [78], algunos castables de alúmina-espinel (6 composiciones con incremento de espinel) han sido desarrollados para investigar el efecto del incremento del contenido de espinel, el contenido de cemento, el tipo de cemento en las propiedades mecánicas, formación de fases y la resistencia a la corrosión en contra de la escoria de carbón ácida bajo condiciones de gasificación con atmósferas de CO.

Mediante el estudio se concluyó que incrementando el contenido total de espinel disminuye el módulo de ruptura en frío e incrementa la porosidad abierta, lo cual



favorece la infiltración de escoria. Sin embargo, con una adición aproximada al 6% en peso del cemento espinel-MA, el módulo de ruptura en frío puede ser ligeramente mejorado y la porosidad abierta disminuye a un rango ideal tanto el contenido de espinel aumenta. Además, de acuerdo a la sobresaliente resistencia al módulo de ruptura en caliente, así como un buen comportamiento al choque térmico, el castable de alúmina-espinela con 6% en peso es el adecuado para la aplicación de revestimientos refractarios en gasificadores.

Después del sinterizado, las muestras consisten en alúmina, fases de CA, los cuales fueron formados por la reacción de la alúmina con CaO del cemento. El ensayo de corrosión muestra que la adición de 6% en peso de espinel-MA al castable rico en alúmina reduce la penetración de la escoria a una infiltración de 1mm y previene la formación de grietas.

Por medio de la técnica de EDS se encontró que, la partícula de la matriz que está compuesta por espinel es rodeada por la escoria y una capa de reacción de transición es formada, la cual principalmente consiste de Mg, Al, O, Si, y Ca. Debido a la presencia de S, Na y K en la capa de reacción, la matriz de espinel se vuelve ligeramente disuelta en la escoria. La escoria también se infiltra en los poros de los granos de la alúmina más burda o gruesa y una vez más una capa de reacción es formada en el filo de los granos y los poros. La alúmina reacciona con el CaO de la escoria para formar fases de CA, las cuales reaccionan con la sílice para formar compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ . Finalmente, debido a la formación de composiciones de bajo punto de fusión, estos compuestos se disuelven en la escoria por la presencia de Na y K.

Mediante la adición del 6% de espinel-MA, la resistencia a la corrosión del castable de alúmina en contra de la escoria fundida de carbón puede ser destacablemente incrementada pero el proceso de disolución no es detenido.

*Patrick Gehre y colaboradores [79]* nos mencionan que en los años 70's y 80's numerosos refractarios para el proceso de gasificación fueron evaluados incluyendo refractarios de alúmina-silicatos, alta alúmina, cromo-alúmina-espinel magnesia, alúmina-magnesia, alúmina-cromo y carburo de silicio.

Los revestimientos de los gasificadores con alto contenido de óxido de cromo usados hoy en día, recurren a este material gracias a su mejorada resistencia en contra de las escorias ácidas. De acuerdo a Bakker un mínimo de 75% de cromita es necesariamente para un desempeño satisfactorio. Las investigaciones actuales están dirigidas hacia el mejoramiento a la resistencia a la corrosión de los materiales que están constituidos por altos contenidos de cromita adicionando compuestos de fosfato para disminuir la penetración de las escorias en el refractario.

Para reducir los costos de producción e incrementar la compatibilidad ambiental, otras tendencias en las investigaciones se relacionan con el desarrollo de refractarios que no contienen óxidos de cromo. Los primeros resultados indican buena resistencia a la corrosión del óxido de hafnio, silicato de hafnio y silicato de circonio. Así mismo, los mecanismos de corrosión de los revestimientos refractarios de carburo de silicio en plantas incineradoras de basura y en reactores de gasificación biomásicos han sido investigados.

El desgaste de los refractarios es básicamente causado por corrosión y desconchado, La corrosión implica disolución del material refractario en el flujo de escoria o disolución de la fase ligante en la cara caliente seguido del aflojamiento de los granos grandes o burdos. El desconchamiento ocurre en etapas e implica en una remoción irregular de grandes cantidades del material refractario.

Los materiales ensayados como alúmina-magnesia-espinel, hibonita,  $\beta$ -alúmina y una mezcla de alúmina con álcalis han probado sus excelentes resistencias en contra de álcalis y/o choque térmico como la alúmina-circonia-titania.

*James P. Benet y colaboradores [80]* señalan oportunamente que los revestimientos refractarios de alto cromo usados actualmente en los gasificadores fueron desarrollados basados en carbón y coque de carbón. En un futuro la alimentación con carbón para gasificadores incluirá a la bioamasa y carbón rico en álcalis y óxidos de tierras alcalinas. Si se usan estos materiales de forma individual o combinada con carbón o coque de carbón, las escorias de estos materiales alimentados tendrán mecanismos de corrosión y requerirán de diferentes revestimientos refractarios de aquellos como los de alto contenido de cromo-alúmina-circonia usados actualmente.

*L. E. Fryda y colaboradores [81]* estudiaron el fenómeno de aglomeración de combustibles biomásicos (bagazo de sorgo y caña) en dos materiales de cama comúnmente usados, el cuarzo y la olivina.

Los combustibles biomásicos, especialmente aquellos provenientes de plantas herbáceas contienen silicio, potasio y álcalis de metales de tierras raras como principales constituyentes de la ceniza formada en conjunto con cloros y sulfuros. La formación de cenizas de bajo punto de fusión deriva componentes como silicatos de álcalis crean problemas con la cama del reactor a altas temperaturas; es decir la formación de fase vítrea fundida pegada. El crecimiento y la acumulación de aglomerados pueden conducir a una pérdida de defluidización y a apagones no programados. El problema es común en gasificadores operando a 750°C-900°C.

En su estudio concluyeron que el alto contenido de potasio en la caña de bagazo de sorgo causa la formación de una masa fundida para la defluidización total en la aglomeración de la cama a relativamente baja temperatura. La masa fundida consiste principalmente de silicatos de álcalis y otros óxidos o sales alcalinas.

*Ayhan Demirbas y colaboradores [82]* señalan que la composición de las cenizas para la biomasa es fundamental, especialmente por los constituyentes inorgánicos

inorgánicos causan problemas críticos de emisiones tóxicas, contaminación y formación de escoria. Los metales en las cenizas en combinación con otros elementos del fluido como sílice y sulfuros y facilitado por la presencia de cloro, son responsables de muchas reacciones indeseables en el horno de combustión y los calentadores. Elementos que incluyen Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg, Fe se involucran en las reacciones conduciendo a la contaminación biomásica y formación de escoria en el combustor biomásico. El cloro en la biomasa puede afectar la operación causada por corrosión. El depósito de ceniza reduce la transferencia de calor y puede resultar en corrosión severa a alta temperatura.

### **3.4. Propuesta de sistemas refractarios para la gasificación biomásica**

En la actualidad es escasa la literatura reportada acerca de materiales refractarios usados como revestimiento en gasificadores biomásicos. En el caso muy específico de refractarios utilizados en hornos gasificadores para la quema de bagazo de tequila de agave como materia prima, no se encontró literatura alguna reportada.

En base a la revisión bibliográfica realizada durante el presente capítulo, se resalta la gran importancia de desarrollar materiales refractarios de alto rendimiento para ser aplicados en el proceso de gasificación de biomasa, en donde son involucradas condiciones muy agresivas.

Tomando en consideración lo anteriormente expresado, en la presente investigación se proponen 5 sistemas refractarios para evaluar su desempeño a la corrosión frente al ataque por ceniza de bagazo de tequila de agave para un proceso de gasificación.

El primero de ellos se seleccionó considerando una buena relación costo/beneficio, ya que es un material refractario no conformado o monolítico; es decir un concreto

refractario silico-aluminoso con una temperatura en servicio de alrededor de los 1600°C por tener contenidos de alúmina del 60 %.

El segundo sistema refractario es un material sintetizado base circonato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) de alta pureza de grado reactivo del 99.5 %. Este material ha ganado gran interés en la industria refractaria por su alto punto de fusión (2368 °C) y su comportamiento inerte frente a algunas sollicitaciones en ambientes altamente corrosivos, tanto en la industria del acero como en la industria cementera.

El tercero de ellos es un material comercialmente disponible en el mercado con un alto contenido de cromo (90 % en peso). Este material fue seleccionado en base al estudio del arte por ser considerado como el material por excelencia para procesos de gasificación.

El cuarto sistema es un refractario neutro basado en circonia- $\text{ZrO}_2$ . Las investigaciones y experiencias a lo largo del tiempo han colocado a los materiales refractarios con altos contenidos de circonia en la cúspide de la tecnología refractaria, gracias a su excelente resistencia mecánica y alta resistencia al ataque químico.

Por último, el quinto sistema es un refractario básico basado en magnesia- $\text{MgO}$ . Como sabemos la magnesia ha sido por décadas el material por excelencia en ambientes básicos, ya que posee excelentes características como punto de fusión alto (2800°C), no ser tóxico y económicamente rentable.

# CAPÍTULO IV

## METODOLOGÍA

### 4.1. Introducción

En este capítulo se describe el proceso para la obtención de cenizas de bagazo de tequila de agave, así como su respectiva caracterización. Además, se realiza una descripción física, química y cristalográfica de los sistemas refractarios propuestos para la evaluación de la resistencia al ataque químico. Por otra parte, se detallan las técnicas y los parámetros usados para llevar a cabo la caracterización para poder definir los mecanismos de corrosión en los sistemas refractarios propuestos.

Para poder definir los mecanismos de corrosión en cada sistema refractario, básicamente se presentan la caracterización haciendo uso de las siguientes técnicas experimentales:

- Grado de penetración por ataque químico de cenizas fundidas a 1450°C.
- Difracción de rayos-X cualitativa (DRX) para definir las reacciones (formación de fases) suscitadas durante el ataque químico.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB) por el modo de electrones retrodispersados; así como espectroscopia por dispersión de energía (EDX) con el objetivo de realizar análisis químicos semicuantitativos.

## 4.2. Proceso de obtención de las cenizas de bagazo de tequila de agave

Durante la fermentación del bagazo de agave, se obtiene el alcohol y el resto de la materia orgánica se desecha o bien, se puede utilizar como combustible. Sin embargo, en la mayoría de los casos la mayor parte de dichos residuos se termina de quemar al aire libre, esto debido a la falta de instalaciones adecuadas para reciclarlos.

Durante un proceso de gasificación de bagazo de agave de tequila, además de la producción de “syngas”, se obtiene el residuo restante de la quema de bagazo, el cual es una ceniza con características muy variables, y en función de éstas, puede establecerse las aplicaciones para las cuales puede utilizarse.

Para darnos una idea la quema de aproximadamente 13,380 kg de bagazo de agave de tequila resulta en la obtención de 2,226 kg de ceniza.

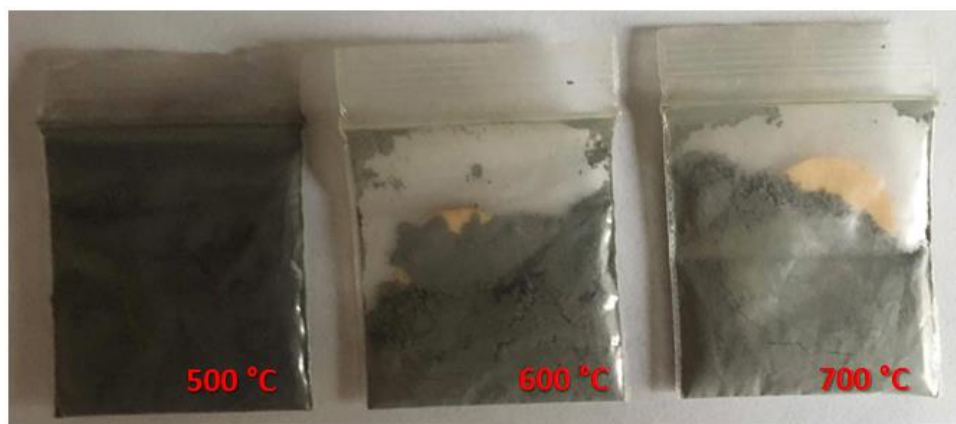
Con el objetivo de obtener cenizas de bagazo de agave de tequila para el ataque químico en los sistemas refractarios, la combustión de dicho bagazo de agave se realizó primeramente en el campo, esperando que todo el material carbonoso sea eliminado gradualmente y el contenido inorgánico permanezca. El objetivo principal en esta etapa del proceso de obtención de las cenizas es de reducir el volumen de material orgánico a través del uso de un reactor experimental de acero, simulando al gasificador de biomasa (ver *Figura 11*). Sin embargo, se observaron grandes cantidades de residuos de carbono, debido a esto se optó por la quema en una mufla industrial marca thermoly modelo F30400 a 500°C, 600°C y 700°C durante 3 horas.

La temperatura de gasificación está íntimamente relacionada con las especies químicas y mineralógicas presentes en las cenizas; por lo que este estudio tiene como objetivo determinar cómo estas especies químicas interactúan al contacto con los refractarios que serán evaluados.



**Figura 11.-** Imagen del proceso de incineración del bagazo de tequila de agave.

En la *Figura 12* se puede observar el cambio de tono de la ceniza al ser expuesta a una temperatura de calcinación de 500°C, 600°C y 700 °C.



**Figura 12.-** Residuos resultantes de la incineración del bagazo de agave después de haber sido introducidos en una mufla.



#### ***4.2.1. Proceso de tamizado de las cenizas de bagazo de agave de tequila***

Posterior al proceso de calcinación, las cenizas de bagazo de tequila de agave fueron tamizadas, utilizando un tamiz marca Tyler #200, para obtener partículas de tamaños inferiores a 75µm. Una vez que el proceso de tamizado finalizó, las cenizas fueron depositadas en una bolsa de plástico y catalogadas por temperatura de calcinación y homogenizadas a través de la agitación. Finalmente, las cenizas fueron depositadas y colocadas en un contenedor de plástico hermético en espera de su posterior utilización (ver *Figura 13*).



***Figura 13.-*** Ceniza de bagazo de tequila de agave calcinada a 600°C resguardadas en un contenedor hermético.

#### ***4.2.2. Caracterización química y cristalográfica de la ceniza de bagazo de agave de tequila***

La ceniza de bagazo de agave de tequila fue caracterizada de manera química y mineralógica mediante las técnicas de fluorescencia de rayos-X y difracción de rayos-X, respectivamente. Los usos de estas técnicas de caracterización son de vital importancia para el mejor entendimiento de los mecanismos de corrosión que se pudiesen presentar en los sistemas refractarios estudiados en la presente

investigación. Dichos resultados se incluyen y discuten en la sección de resultados y discusión.

#### ***4.2.3. Obtención de probetas reactivas de cenizas de bagazo de agave de tequila***

A fin de realizar las pruebas de ataque corrosivo en los sistemas refractarios con ceniza de bagazo de tequila de agave se prosiguió a la elaboración de pastillas reactivas con la ceniza resultante del bagazo de tequila de agave calcinado a una temperatura de 600°C.

Todas las pastillas reactivas fueron elaboradas de acuerdo bajo la siguiente metodología:

- 1).- Se pesó 1 gramo de ceniza utilizando una balanza analítica modelo: LX 220A marca: precisa
- 2).- Posteriormente se depositó el polvo reactivo (ceniza) en el interior de un dado de prensado de acero tipo D2 con dimensiones de 50.8 mm de diámetro externo, 12.7 mm de diámetro interno y 57.15 mm de altura.

Este dado está constituido por una base, pastilla de extracción, adaptador macho, adaptador hembra y adaptador vástago, ilustrados en el en orden de izquierda a derecha en la *Figura 14*.

Para efectuar el prensado uniaxial de la pastilla, se utilizó una prensa marca Imperial modelo 2000 con capacidad de 12 toneladas. Los parámetros durante el proceso de prensado uniaxial fueron: una presión de 3 toneladas durante un lapso de 2 minutos. Finalmente, las dimensiones de las pastillas obtenidas fueron de 12.2 mm de diámetro X 2 mm de altura.



**Figura 14.-** Prensa hidráulica Imperial modelo 2000 con capacidad de 12 toneladas.

#### 4.3. Descripción de los sistemas refractarios propuestos

En la *Tabla 4* se muestran los sistemas refractarios bajo estudio en la presente investigación.

**Tabla 4.-** Sistemas refractarios empleados en el desarrollo experimental.

Código	Tipo de Refractario	Descripción
<b>Sistema 1</b>	Refractario monolítico	Concreto refractario sílico-aluminoso con contenidos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor del 60%
<b>Sistema 2</b>	Ladrillo refractario	Compuesto de circonato de calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) grado reactivo con una pureza del 99.5%, sintrizado a 1600°C
<b>Sistema 3</b>	Ladrillo refractario comercial	Alto contenido de cromo (90 % en peso)
<b>Sistema 4</b>	Ladrillo refractario	Compuesto de badeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ) con pureza del 98%, sinterizado a 1600°C
<b>Sistema 5</b>	Ladrillo refractario	Matriz de magnesita ( $\text{MgO}$ ) con un grado de pureza del 98%, sinterizado a 1650°C

#### 4.3.1. Sistema refractario monolíticos sílico-aluminoso

En la *Tabla 5* se presenta la composición química del concreto refractario sílico-aluminoso por el método de fluorescencia de rayos-X.

**Tabla 5.-** Composición química del refractario monolítico sílico-aluminoso.

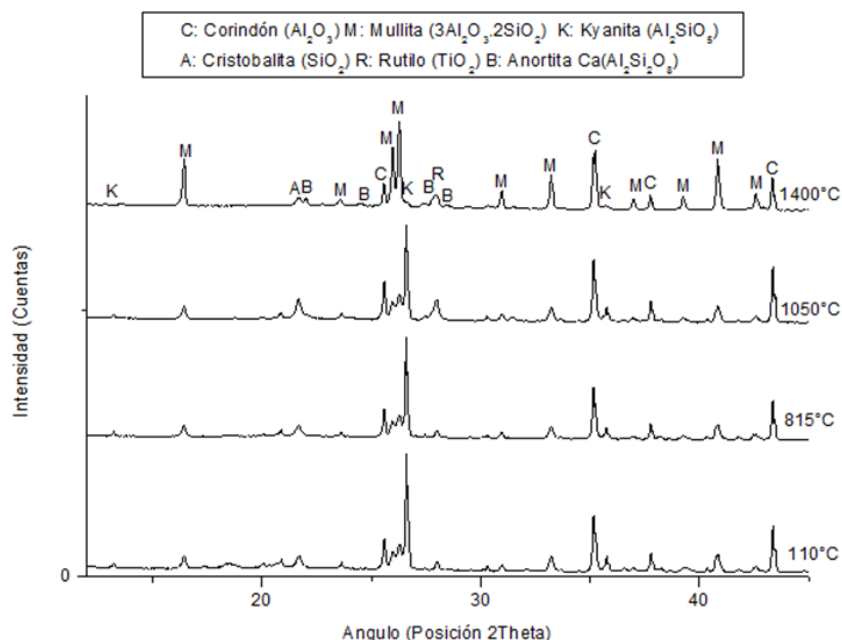
Compuesto	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	LOI
% en peso	29.6	60.5	2.8	2.4	0.1	0.2	0.3	0.1	0.4	2.2	0.2	1.2

Como podemos observar a través de la composición química, este refractario monolítico se trata de un concreto refractario catalogado de pureza media con una cantidad de alúmina-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un 60% con una temperatura de trabajo de alrededor de los 1600°C. Así mismo, se presentan bajos contenidos de óxidos alcalinos.

En la *Figura 15* se muestra la evolución de fases cristalinas del concreto refractario mediante difracción de rayos-X en función de la temperatura de sinterizado. Cabe mencionar que el concreto refractario usado fue aquel sometido a un proceso de sinterización a 1400°C.

Mediante el análisis cristalográfico podemos percatarnos que el sistema refractario monolítico es complejo, ya que se componen de varias fases (sistema multifásico).

Apoyados por la *Tabla 6*, y considerando solo las fases cristalinas presentes a más alta temperatura de sinterización; es decir a 815°C, 1050°C y 1400°C, podemos observar que las fases cristalinas principales, que además que aportan excelentes características refractarias son: la mulita y el corindón. Las fases secundarias detectadas son: rutilo, anortita y cristobalita.



**Figura 15.-** Patrones de difracción de rayos-X del refractario monolítico en función de la temperatura de sinterizado.

**Tabla 6.-** Fases cristalinas presentes en el refractario monolítico a 815°C, 1050°C y 1400°C.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Fórmula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
<b>815°C</b>	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	$\text{SiO}_2$	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	Triclinico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	$\text{TiO}_2$	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
<b>1050°C</b>	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	$\text{SiO}_2$	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	Triclinico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	$\text{TiO}_2$	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
<b>1400°C</b>	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	$\text{SiO}_2$	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	03-065-1119	$\text{TiO}_2$	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-070-0287	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Triclinico	Anortita	P-1

En la *Tabla 7* se resumen las principales propiedades del refractario monolítico. Es claro que el grado de porosidad reportado para este refractario es alto con un valor del 24%; cabe mencionar que para la elaboración de este concreto refractario se hizo uso de una distribución granulométrica amplia.

Pese al valor de porosidad registrado en el refractario, considerando la química del refractario se espera que pudiera presentarse una interacción con la ceniza y formar fases que propiciaran una alta viscosidad que detengan la infiltración o penetración de la ceniza fundida.

**Tabla 7.-** Principales propiedades del refractario monolítico.

Propiedad	Valores
Porosidad aparente (%)	24
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2.30
Cold Crushing Strength-CCS (MPa)	40.2
Módulo de ruptura en frío-C/MOR (MPa)	18.5

#### 4.3.2. Sistema refractario de circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$

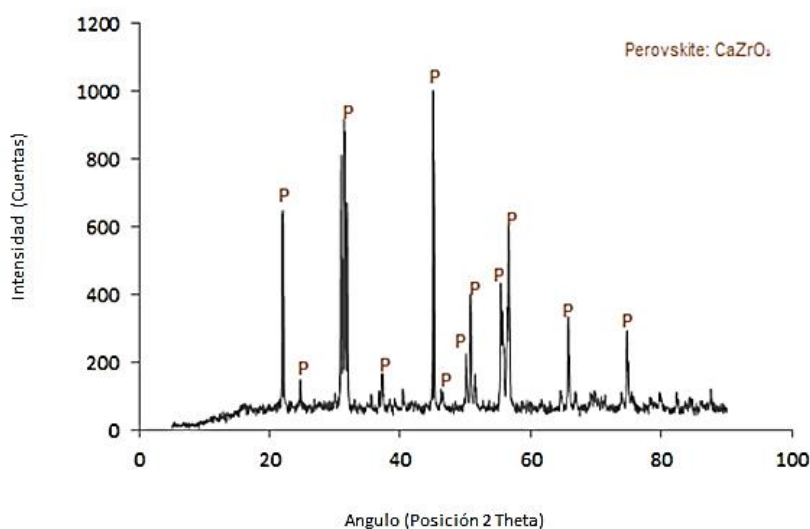
Para este sistema refractario se utilizó el compuesto químico circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$  grado reactivo, cuya pureza es de 99.5%. Se obtuvieron probetas experimentales cilíndricas conformadas por prensado uniaxial a 100 MPa. El tamaño de partícula del circonato de calcio usado fue menor a 45  $\mu\text{m}$ . Finalmente, las probetas experimentales fueron sinterizadas a 1600°C y se obtuvieron probetas cerámicas refractarias de tres centímetros de diámetro y medio centímetro de espesor (ver *Figura 16*). Cabe resaltar que debido al tamaño de partícula del  $\text{CaZrO}_3$  y a un sinterizado en estado sólido directo (partícula con partícula) a una temperatura cuyo valor excede los 2/3 de la temperatura de fusión del material, se obtuvo un cuerpo cerámico refractario denso (5.1 g/cm<sup>3</sup>) cuyo valor de porosidad

oscila por debajo del 4%. Este valor de porosidad reportada en refractarios conformados (ladrillos) es adecuado para operaciones en contacto con fases líquidas altamente corrosivas.



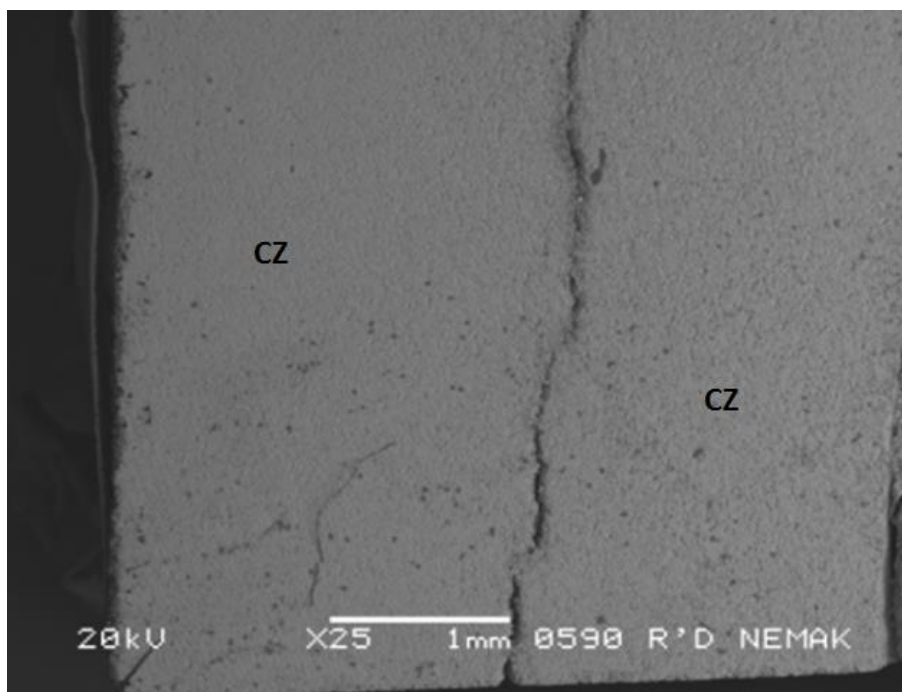
**Figura 16.-** Probetas experimentales de circonato de calcio sinterizadas a 1600°C de tres centímetros de diámetro y medio centímetro de espesor.

En la *Figura 17* se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la pastilla refractaria elaborada con una matriz de circonato de calcio y como es de esperarse por su pureza química, la única fase cristalina detectada fue la perovskita- $\text{CaZrO}_3$ . A través de este resultado podemos asegurar que no existe cal libre.



**Figura 17.-** Patrones de difracción de rayos-X del refractario base circonato de calcio sinterizado a 1600°C.

En la *Figura 18* se presenta una imagen de la microestructura del refractario sintético de circonato de calcio obtenida por medio de un análisis por microscopía electrónica de barrido. Se aprecia una matriz continua de circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$ , sin la aparición de segundas fases. Así mismo, se aprecian poros muy redondos y de tamaños finos.



**Figura 18.-** Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo refractario sintético de circonato de calcio, en donde aparece como una única fase identificada el circonato de calcio- $\text{CaZrO}_3$  (CZ).

#### 4.3.3. Sistemas refractario comercial de alto cromo

En la *Tabla 8* se presenta la composición química del ladrillo refractario comercial con alto contenido de cromo por el método de fluorescencia de rayos-X.

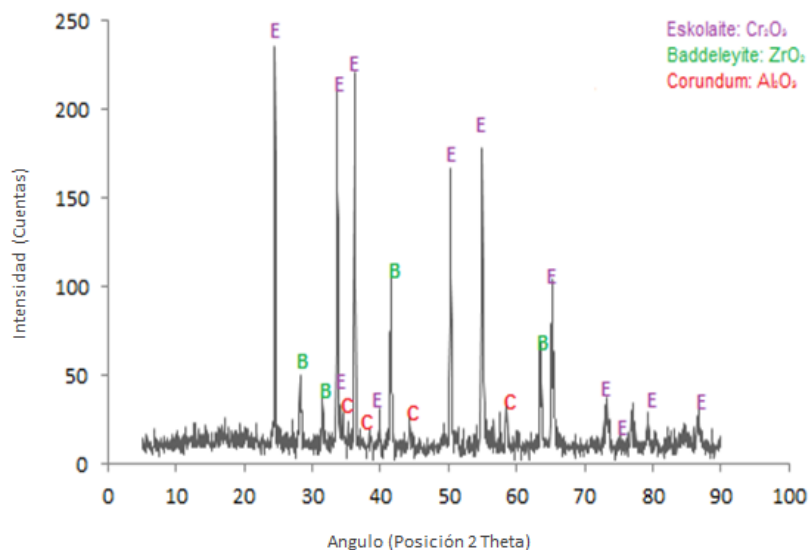


**Tabla 8.-** Composición química del refractario comercial con alto contenido de cromo.

Compuesto	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
% en peso	0.475	2.739	0.052	0.337	0.653	87.922	1.117	6.363

Como se observa a través de la composición química, este refractario tiene un alto contenido en cromo (alrededor del 90%). Las investigaciones y experiencias de los años 70's y 80's indican que solamente revestimientos refractarios con un mínimo de contenido de 75% de cromita provee un satisfactorio desempeño en los gasificadores, ya que la cromita muestra muy bajo contenido de solubilidad en escoria de carbón. Además, la cromita reacciona con el hierro de la escoria para formar un espinel hierro-cromo, lo cual sella la superficie del ladrillo refractario de cromo y detiene la penetración de la escoria. Las investigaciones actuales están dirigidas hacia el mejoramiento a la resistencia a la corrosión de los materiales que están constituidos por altos contenidos de cromita adicionando compuestos de fosfato para disminuir la penetración de las escorias en el refractario.

En la *Figura 19* se muestra el patrón de difracción de rayos-X del refractario comercial con alto contenido de cromo. Mediante el análisis se identificaron tres fases principales, la primera de ellas y con mayor concentración como era de esperarse es la fase con nombre mineralógico de eskolate-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual es un óxido de cromo. La segunda identificada es la fase mineralógica con nombre de badeleyita-ZrO<sub>2</sub> y la tercera fase identificada es la fase mineralógica corindón-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A través de los patrones se puede constatar que la ocurrencia de estas dos últimas fases es en menor grado que el óxido de cromo.



**Figura 19.-** Patrones de difracción de rayos-X del refractario comercial con alto contenido de cromo.

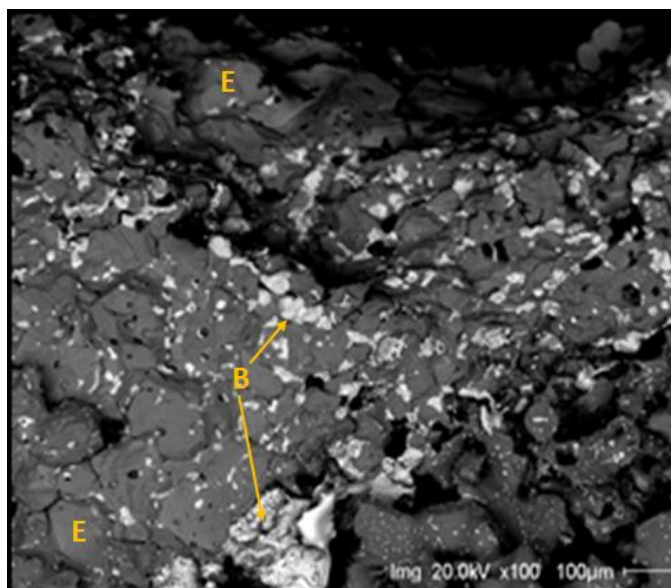
En la *Tabla 9* se resumen las principales propiedades del refractario comercial de cromo.

**Tabla 9.-** Principales propiedades del refractario comercial de alto cromo.

Propiedad	Valores
Porosidad aparente (%)	16
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	4.2
Resistencia a la compresión @ 25°C (MPa)	120
Módulo de ruptura @ 1500°C (MPa)	10
Coefficiente de expansión térmica (10 <sup>-5</sup> ·K <sup>-1</sup> )	6.8
Conductividad térmica @ 1000°C (W·m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2.4

En la *Figura 20* se presenta una imagen de la microestructura del refractario comercial de alto cromo obtenida por medio de un análisis por microscopía

electrónica de barrido. Los granos más oscuros pertenecen a la fase eskolate- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; es decir el óxido de cromo. Mientras que los granos blancos fueron identificados como badeleyita- $\text{ZrO}_2$ .



**Figura 20.-** Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo comercial de alto cromo en donde aparece la fase oscura identificada como eskolate- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (E) y la fase clara identificada como badeleyita- $\text{ZrO}_2$  (B).

#### 4.3.4 Sistema refractario de circonia- $\text{ZrO}_2$

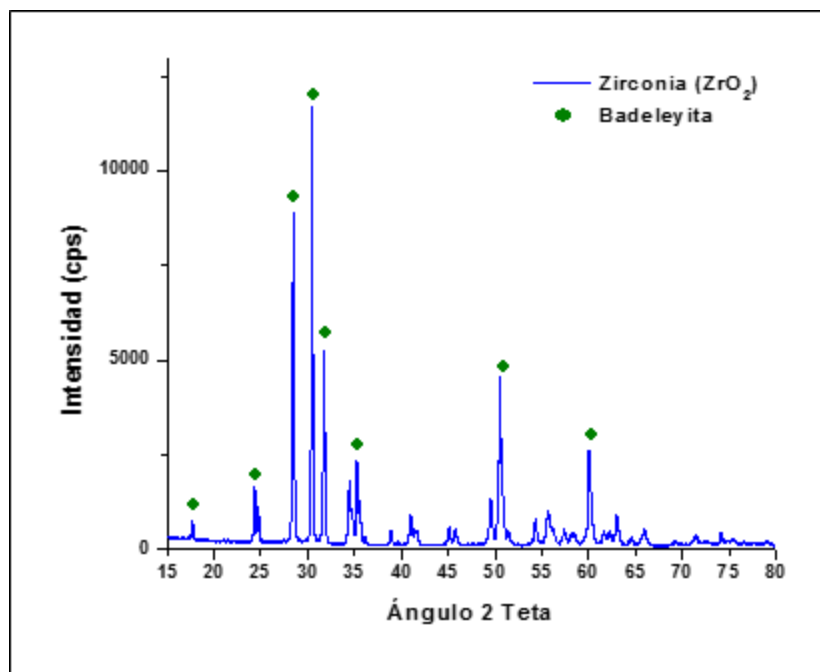
En la *Tabla 10* se presenta la composición química del ladrillo refractario de circonia por el método de fluorescencia de rayos-X.

**Tabla 10.-** Composición química del refractario de circonia.

Compuesto	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	Otros
% en peso	97.72	2.10	0.18

Como se señala en la composición química, este refractario tiene un alto contenido de circonia (alrededor del 98%). Las investigaciones y experiencias a lo largo del tiempo han colocado a los materiales refractarios con contenidos de circonia en la cúspide de la tecnología refractaria gracias a su excelente resistencia mecánica y alta resistencia al ataque químico. En ladrillos monolíticos electrofundidos (AZS) para la producción de vidrio, este material conduce al desarrollo de altas resistencias contra el ataque agresivo de vidrio fundido. Por otra parte, la adición de circonia en ladrillos de magnesia para la industria del cemento y el acero, le han conferido altas resistencias mecánicas debido a la llamada tecnología de la circonia con la formación de microgrietas en las matrices cerámicas refractarias.

En la *Figura 21* se muestra el patrón de difracción de rayos-X del refractario de circonia. Mediante el análisis se identificó como fase principal: la fase mineralógica con nombre badeleyita- $\text{ZrO}_2$



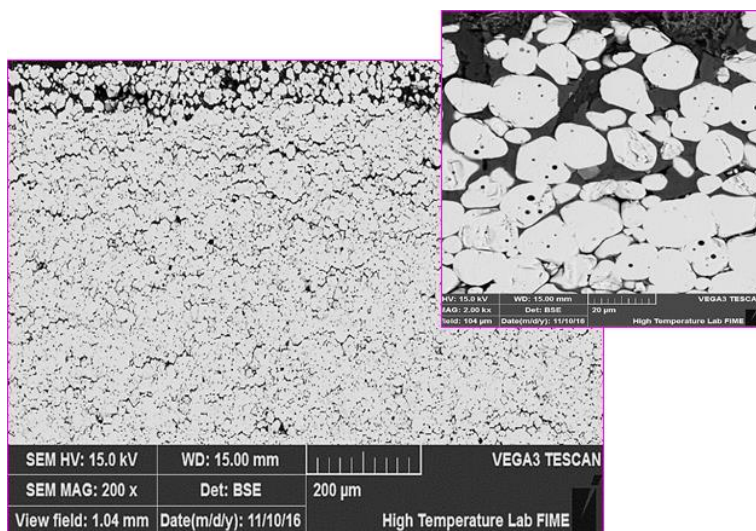
**Figura 21.-** Patrones de difracción de rayos-X del refractario de circonia.

En la *Tabla 11* se resumen las principales propiedades del refractario de circonia.

**Tabla 11.-** Principales propiedades de los refractarios de circonia.

Propiedad	Valores
Porosidad aparente (%)	2.44
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	5.81
Resistencia a la compresión @ 25°C (MPa)	>100
Módulo de ruptura @ 1500°C (MPa)	>10
Coeficiente de expansión térmica (10 <sup>-5</sup> ·K <sup>-1</sup> )	2.3
Conductividad térmica @ 800°C (W·m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1.4

En la *Figura 22* se presenta una imagen de la microestructura del refractario de circonia obtenido por medio de un análisis por microscopía electrónica de barrido. Los granos claros brillantes pertenecen a la fase badeleyita-ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 22.-** Imagen por microscopía electrónica de barrido del ladrillo de circonia en donde la fase brillante es identificada como badeleyita-ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.3.5. Sistema refractario de magnesita-MgO

Para este sistema refractario se utilizó magnesita sinterizada como matriz, cuyo grado de pureza es de aproximadamente el 98%. La temperatura de sinterizado usada para la obtención del ladrillo refractario es de 1650°C.

La composición química del ladrillo refractario de magnesita analizada por el método de fluorescencia de rayos-X es mostrada en la *Tabla 12*.

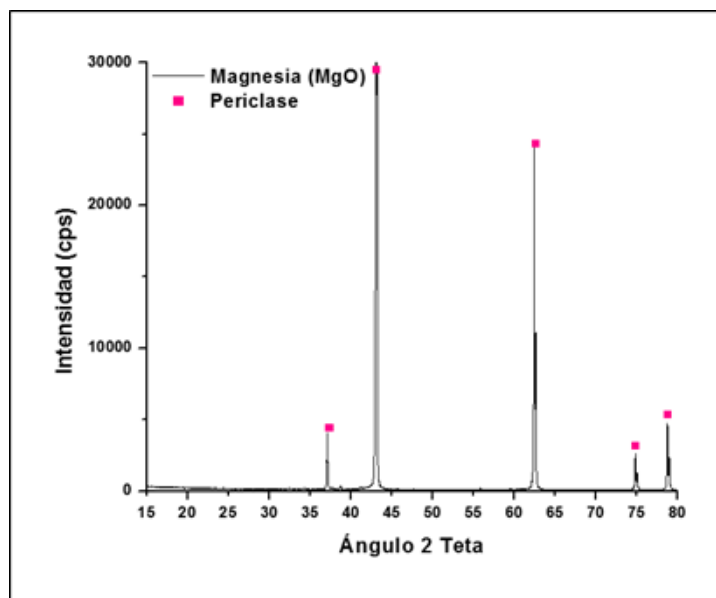
**Tabla 12.-** Composición química del refractario de magnesita por fluorescencia de rayos-X.

Compuesto	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	LOI
% en peso	97.43	0.6	0.871	0.06	0.653	0.386

Como podemos observar a través de los resultados de fluorescencia de rayos-X, la pureza del ladrillo refractario es muy alta ( $\approx 98\%$ ); por lo cual, el sinterizado es llevado a cabo de sólido-sólido y casi sin la presencia de alguna liga cerámica a excepción de los compuestos que se pudieran generar con la interacción del SiO<sub>2</sub> y CaO.

En la *Figura 23* se muestra el patrón de difracción de rayos-X del refractario base magnesita; como es de esperarse debido a su pureza química, la única fase cristalina detectada fue la periclase-MgO.

Las principales propiedades del refractario base magnesita son mostradas en la *Tabla 13*.



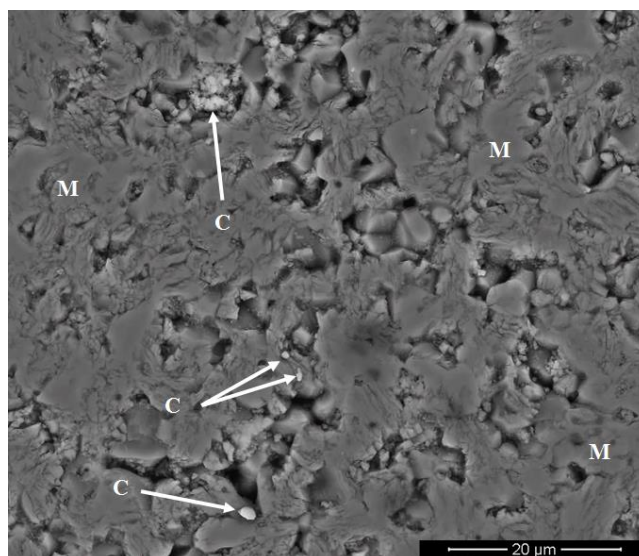
**Figura 23.-** Patrones de difracción de rayos-X del refractario base magnesia sinterizado a 1650°C.

**Tabla 13.-** Principales propiedades de los refractarios de magnesia.

Propiedad	Valores
Porosidad aparente (%)	8.41
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3.2
Resistencia a la compresión @ 25°C (MPa)	40
Módulo de ruptura @ 1500°C (MPa)	6
Coeficiente de expansión térmica a 1200°C (10 <sup>-5</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1
Conductividad térmica @ 800°C (W·m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3

Una vez más es importante señalar que el valor de porosidad reportada (8.41%) en refractarios conformados (ladrillos), es adecuado para operaciones en contacto con fases líquidas altamente corrosivas, como es el caso de la ceniza fundida.

En la *Figura 24* se presenta una imagen de la microestructura del refractario de magnesita obtenida por medio de microscopía electrónica de barrido. Se aprecia una matriz continua de magnesita. Así mismo, se observan algunas impurezas, identificadas como partículas de cal ( $\text{CaO}$ ), lo cual está directamente relacionado con las concentraciones de  $\text{CaO}$  detectadas en el análisis por fluorescencia de rayos-X (0.871% en peso).



**Figura 24.-** Imagen por microscopía electrónica de barrido modo electrones retrodispersados del ladrillo refractario de magnesita, en donde aparece como la fase identificada como magnesita- $\text{MgO(M)}$  e impurezas correspondientes a partículas de  $\text{CaO (C)}$ .

#### 4.4. Preparación de las probetas refractarias para el ataque químico

La falta de estándares en el ensayo a refractarios por fenómenos de corrosión se convierte obvia, cuando uno se da cuenta que factores como el tamaño y geometría de la probeta, el estado de los esfuerzos en el revestimiento, el gradiente térmico, ciclos térmicos y su duración son difíciles escalar a nivel laboratorio para simular las condiciones en servicio.



Ensayos acelerados que involucran condiciones severas no siempre conforman las condiciones reales y puede conllevar a resultados no reales.

Crescent y Riguard clasificaron cerca de 100 diferentes experimentos categorizándolos en 12 grupos como lo muestra la *Tabla 14*.

**Tabla 14.-** Ensayos de refractarios por fenómenos de corrosión.

Aproximación		
Termodinámica	Cinética	Pragmática
<b>Pastilla reactiva-Pill test</b>	Goteo- Ensayo de goteo	Cubilete- Basin test
<b>Crisol- Crucible test</b>	Crisol- Crucible test	Rotatorio horizontal- Horizontal rotary test
<b>Cono- Cone test</b>	Dedo- Ensayo de dedo	Rotatorio vertical- Vertical rotary test
<b>Inmersión-Immersion test</b>	Inmersión-Immersion test	Espreado- Spray test

La presente investigación estará basada en el ensayo de pastilla “pill test” para evaluar el ataque químico de los cinco sistemas refractarios propuesto en contacto con ceniza de bagazo de tequila de agave para un proceso de gasificación biomásico. Es importante mencionar que dicho ensayo es de carácter estático.

El ensayo de pastilla es usado cuando la cantidad de escoria (ceniza fundida) es menor comparada a la cantidad de refractario para el ensayo. La ceniza en la forma de pastilla es colocada sobre la superficie del cuerpo refractario y calentada en un horno. La profundidad de la penetración de la ceniza en el interior del refractario, la humectabilidad de la masa fundida y también el comportamiento a la corrosión es observado. Estas son indicaciones de una reacción química entre la ceniza y el refractario.

Antes de dar comienzo al ensayo de ataque químico, el primer paso consistió en la preparación de las probetas refractarias experimentales en donde los cuerpos

refractarios fueron cortados con el fin de obtener especímenes refractarios con geometría cúbica con un tamaño de 2 cm de largo x 2 cm de ancho x 2 cm de alto haciendo uso de una cortadora de disco de diamante (*Figura 25*), la cual es un disco de acero circular con un borde que contiene diamante.



**Figura 25.-** Cortadora de disco de diamante.

Una vez listas las probetas refractarias experimentales de cada sistema a estudiar, las pastillas reactivas, que anteriormente fueron elaboradas a partir de ceniza de bagazo de tequila de agave fueron colocadas en el centro de cada sistema refractario, con el propósito de que la penetración fuese igual en todas las direcciones.

Posteriormente, el conjunto pastilla reactiva / sistema refractario fueron introducidos en un horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M, modelo BF51524C (con capacidad de máxima temperatura de 1750°C y resistencias de disiluro de molibdeno-MoSi<sub>2</sub>), a una temperatura de 1450°C (ver *Figuras 26 y 27*).



**Figura 26.-** Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C.



**Figura 27.-** Prueba de ataque químico. (1) Acomodo de pastillas reactivas justo en el centro de cada sistema. (2) Resistencias de disiluro de molibdeno-MoSi<sub>2</sub>.

Las condiciones de prueba a las que se sometieron las probetas dentro del horno eléctrico son las siguientes: una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, tardando 5 horas hasta llegar a 1450°C, permaneciendo a esta temperatura por un tiempo de 4 horas. Una vez terminado el periodo de calentamiento, se procede al proceso de enfriamiento por inducción dentro del horno.

Finalmente, concluido el ataque químico, los cuerpos refractarios correspondientes a los sistemas refractarios bajo estudio fueron extraídos con extremo cuidado, para posteriormente adecuarlos para su posterior caracterización.

## 4.5. Caracterización de los refractarios atacados químicamente

### 4.5.1. Microscopía óptica

El microscopio de luz es un sistema óptico de lentes convergentes que cumplen la función de aumentar la imagen de un objeto. La microscopía óptica permite observar partículas de tamaños superiores a la longitud de onda de la luz (0.4 a 0.7  $\mu\text{m}$ ). La técnica permite dos variantes: (1) transmisión y (2) reflexión. La de transmisión el haz de luz pasa a través de la muestra y en el caso de reflexión el haz de luz es “reflejado” por la superficie de la muestra.

En la microscopía óptica se utilizan dos tipos de microscopios: petrográficos o de luz polarizada y metalúrgicos o de luz reflejada. Esta técnica se utiliza para la identificación de fases, pureza y homogeneidad; así como morfología, y simetría de fases cristalinas.

La imagen en un microscopio se forma por la transmisión de los rayos provenientes de una fuente luminosa a través del objeto. Los rayos luminosos atraviesan el diafragma, que, a manera de iris, delimita el diámetro del haz lumínico que penetra por el condensador. Este último, está formado por un sistema de lentes convergentes que concentra y proyecta el haz lumínico sobre el objeto a examinar a través de la abertura de la platina. El objetivo recoge la luz que atravesó el objeto examinado y proyecta una imagen real (recogida por una pantalla o por una placa fotográfica), invertida y aumentada que se forma dentro del tubo y que es recogida por el ocular que es la segunda lente, la cual forma una imagen virtual (impresión subjetiva que no puede ser recogida ni por pantalla ni por placas fotográficas), invertida y aumentada del objeto examinado.

Mediante el uso de esta técnica se podrá establecer las áreas corroídas en los sistemas refractarios, los niveles de penetración por ceniza fundida, la identificación de fases y la homogeneidad en la microestructura.

Para ello, los refractarios fueron preparados por la metodología que continuación se describe, con el fin de obtener una muestra representativa de la microestructura de cada uno de ellos.

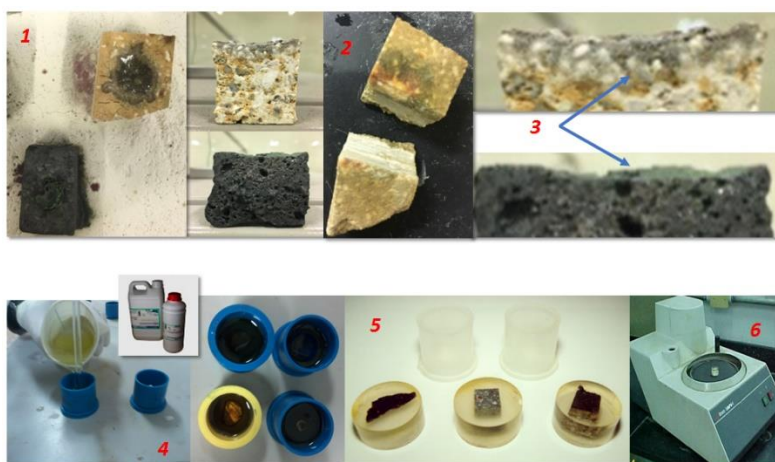
#### ***4.5.1.1. Preparación de las muestras para el análisis por microscopía óptica***

La elaboración y preparación de todas y cada una de las muestras que se han seleccionado de cada refractario para su posterior caracterización, ha sido fabricado con base al procedimiento descrito a continuación (ver *Figura 28*):

- I. En todos y cada uno de los refractarios utilizados para este procedimiento, se ha realizado un corte transversal, con el objetivo de exponer la cara del refractario atacado, para que posteriormente pueda ser evaluado el nivel de penetración.
- II. Seguido al paso anterior, se tomó una sección del refractario y nuevamente ha sido cortado hasta obtener la sección del refractario que presenta mayor penetración de ceniza fundida. Es importante que en este paso se incluyó una parte del refractario que no presento daño alguno (daño visual) por penetración de la ceniza fundida.
- III. La preparación de las muestras indicó la utilización de una resina epóxica, un catalizador, grasa y finalmente un molde de plástico para un mejor manejo de las muestras representativas de los sistemas refractarios. A continuación, se detalla el proceso anteriormente descrito.
  - Se inicia con la tarea de engrasar cada molde (forma final que tomara el cuerpo donde se encuentra inmersa la muestra refractaria), esto con el objetivo de que una vez que la resina epóxica halla solidificado, se tenga una sencilla extracción de la pieza. Posteriormente, se continua con la colocación

del refractario, lo más centrado posible y exponiendo la cara a analizar. Finalmente, se vacía la resina con extremo cuidado empezando por el centro para evitar que la muestra pueda sufrir algún movimiento y con ello la desestabilización de la superficie a analizar.

- Una vez completada la tarea anterior, los moldes son introducidos en una bomba de vacío, para extraer el aire ocluido en los poros del refractario, de tal manera, que éstos quedaran saturados de resina, con el objetivo de lograr una mejor caracterización de los refractarios vía microscopía.



**Figura 28.-** Preparación de muestras refractarias una vez atacadas con ceniza fundida. (1) Refractarios después de la prueba de ataque químico. (2) Corte transversal; (3) corte para exponer las zonas corroídas; (4) material para preparación de muestras: resina epóxica y desengrasante; (5) muestras finales; (6) pulido para observaciones microestructurales.

- Una vez que la resina ha solidificado en cada molde, las muestras son extraídas para proseguir con el proceso de preparación superficial mediante el uso de una pulidora utilizando lijas de carburo de silicio con número: 80, 120, 180, 220, 320, 500, 600, 800, 1000, 1200, 800/1200, 1200/4000, 2400, 4000. Además, se usaron paños de microcloth adicionado pasta de diamante

de 9, 3 y 1  $\mu\text{m}$ , hasta obtener en cada una de las muestras un acabado espejo para su posterior análisis microestructural por microscopía.

El procedimiento de pulido se ilustra en la *Figura 29*. Finalmente, para terminar con la elaboración de dichas muestras, después de haberse pulido, se realizará la caracterización microestructural de las mismas mediante el uso de un microscopio óptico marca Nikon EIPHOT integrado con cámara fotográfica marca Nikon modelo FX-35 WA.

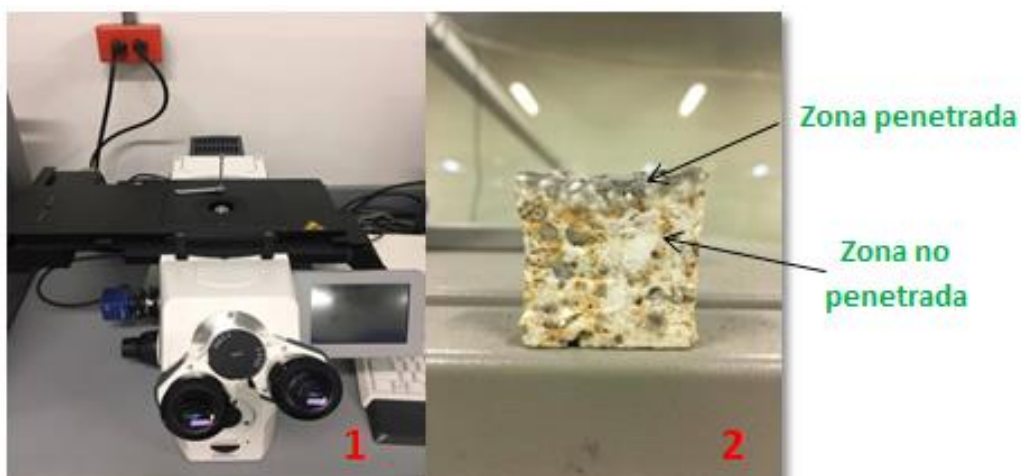


**Figura 29.-** Desarrollo del proceso de pulido: (1) Muestra colocada en la pulidora marca Struevs LaboPol-1P modelo CE; (2) Lija de carburo de silicio; (3) Pastas de diamante; (4) Paño de microcloth.

#### 4.5.1.2. Análisis de las muestras

El análisis de las muestras refractarias por microscopía óptica (ver *Figura 30*) se realizó en 3 zonas claves: a) zona penetrada, b) zona designada como interfase (zona penetrada y no penetrada) y c) zona aparentemente no penetrada, adquiriendo imágenes a 50x, 100x, principalmente. A través del uso de esta técnica también fue posible observar el nivel de penetración de ceniza fundida en los refractarios.





**Figura 30.-** Caracterización de las probetas vía microscopía óptica: (1) Microscopio óptico marca Nikon EPIPHOT integrado con cámara fotográfica marca Nikon modelo FX-35 WA; (2) Zonas de la muestra analizadas.

#### 4.5.2. Nivel de penetración

El nivel de penetración de la ceniza fundida en los sistemas refractarios fue determinado mediante la observación mediante el uso de la técnica de microscopía óptica. En algunos sistemas el nivel de penetración era tan evidente que a simple vista se podía determinar en otros hubo necesidad de apoyarse con la microscopía óptica.

#### 4.5.3. Difracción de rayos-X

El uso de la difracción de rayos-X fue de suma importancia en la etapa de caracterización de la materia prima (ceniza de bagazo de agave de tequila) y en la definición de fases en los sistemas refractarios con ataque y sin ataque.



#### 4.5.3.1. Preparación de las muestras para la difracción de rayos-X

Para realizar la caracterización de los refractarios vía difracción de rayos-X, fue necesario seguir el procedimiento descrito a continuación:

- I. Una vez seleccionado el material refractario a evaluar fue triturado y molido en un mortero de porcelana hasta obtener un tamaño de grano de  $149\ \mu\text{m}$ . Posteriormente, se finalizó de moler con la ayuda de un mortero de ágata a un tamaño de partícula inferior a  $44\ \mu\text{m}$  (ver *Figura 31*).



**Figura 31.-** Molienda de las muestras: (1) Mortero de porcelana; (2) Mortero de ágata.

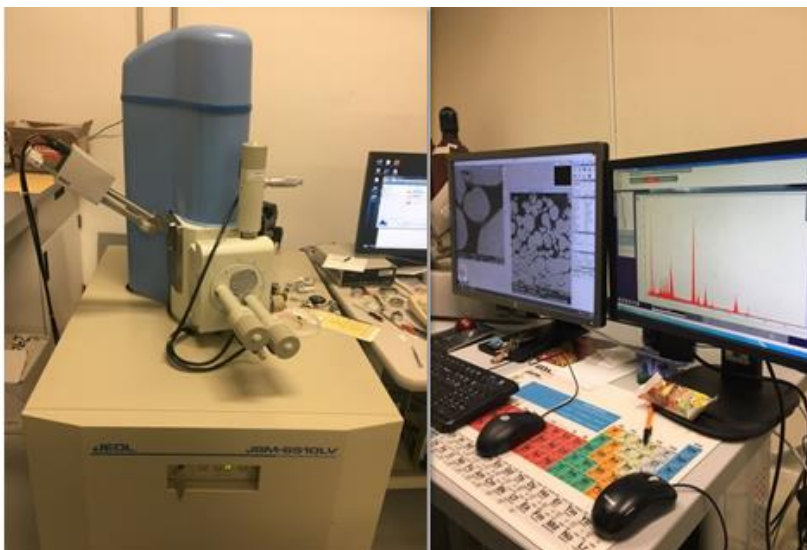
#### 4.5.3.2. Análisis de las muestras

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54056\ \text{\AA}$ ) por la técnica en polvos. Los parámetros que fueron establecidos durante este análisis son los siguientes:

- 1) Rango de  $5$  a  $90^\circ$  como límites de ángulos de reflexión  $2\theta$ .
- 2) Conteos elaborados cada segundo durante un tiempo de 1 hora.
- 3) Voltaje de  $50\ \text{kV}$ , además de un amperaje de  $25\ \text{mA}$ .

#### 4.5.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización empleada para obtener imágenes de la superficie de materiales sólidos. Mediante esta técnica es posible analizar la microestructura de los refractarios utilizados para este trabajo, obteniendo imágenes por electrones retrodispersados; además de un análisis semicuantitativo por espectroscopía por dispersión de energía (EDS) en las fases que han sido encontradas en las muestras (ver *Figura 32*).



**Figura 32.-** Equipo utilizado para el análisis por MEB.

##### 4.5.4.1. Preparación de las muestras para MEB

Todas y cada una de las muestras que fueron utilizadas para elaborar el análisis vía MEB-EDS fueron limpiadas en ultrasonido, seguido de un secado en mufla a una temperatura de 100°C durante un tiempo de 1 hora. Posteriormente, fueron recubiertas mediante una fina capa de oro para su correcta visualización.

#### ***4.5.4.2. Análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB)***

Con el apoyo de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV (ver *Figura 32*), todas y cada una de las muestras se analizaron utilizando la señal de electrones retrodispersados obteniendo imágenes a distintas magnificaciones.

Posteriormente, se prosiguió a realizar análisis semicuantitativos utilizando la espectroscopia por dispersión de energía (EDS) en determinados puntos donde fueron observados contrastes de tonalidad de grises, para de esta manera identificar nuevas fases formadas.

Es muy importante señalar que los procedimientos de preparación de muestras que fueron seguidos para la correcta y sencilla caracterización de los sistemas refractarios antes de ser atacados se realizaron de igual manera para los sistemas refractarios una vez sometidos a las pruebas de ataque químico por ceniza fundida.

# CAPÍTULO V

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1. Introducción

En este capítulo, se presenta a continuación los resultados de las pruebas químicas realizadas a los refractarios. Los resultados de las pruebas de ataque químico son presentados en el orden siguiente:

- Refractario 1 correspondiente al sistema sílico-aluminoso.
- Refractario 2 correspondiente al sistema circonato de calcio.
- Refractario 3 correspondiente al sistema de cromo.
- Refractario 4 correspondiente al sistema de circonia.
- Refractario 5 correspondiente al sistema de magnesita.

Así mismo, se aborda la discusión de resultados obtenidos en las pruebas de ataque químico en base a las siguientes técnicas empleadas:

#### 1.- Análisis de imágenes por microscopía:

- Microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Microscopía óptica.

#### 2.- Análisis por difracción de rayos-X (DRX).

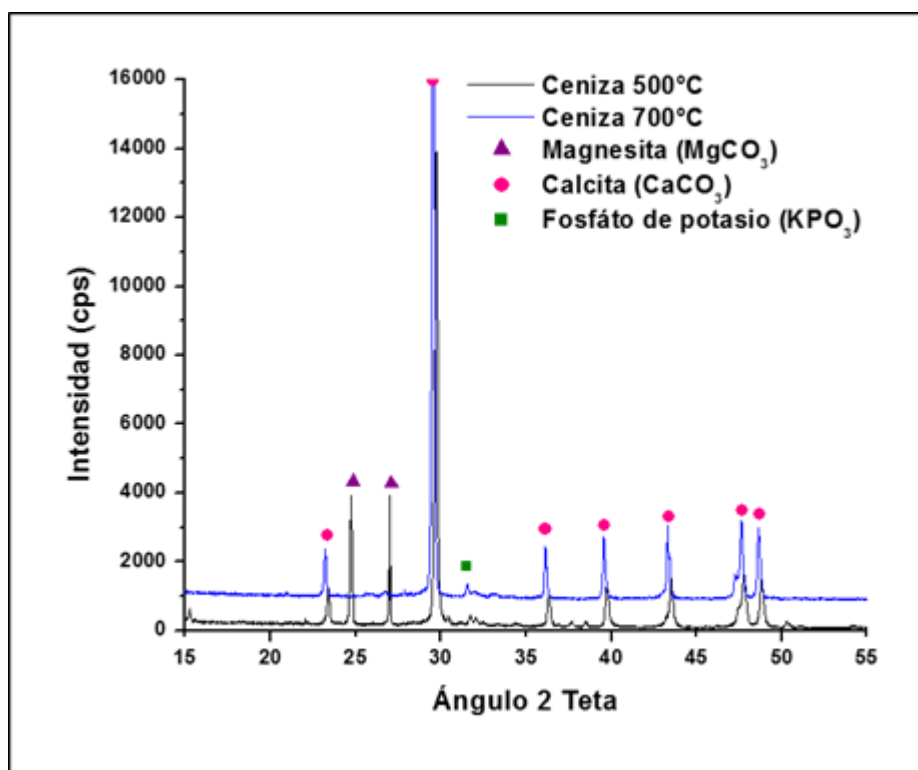
#### 3.- Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía (EDS).

4.- Prueba de porosidad.

5.- Grado de penetración por ataque químico de cenizas fundidas a 1450°C.

## 5.2. Caracterización de la ceniza de bagazo de agave de tequila

El análisis de difracción de rayos-X correspondiente a la ceniza de bagazo de agave de tequila se presenta en la *Figura 33*. Las fases cristalinas identificadas de acuerdo a las reflexiones principales hkl son: magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) en los ángulos  $2\theta$ : 24.72 y 26.98; calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en los ángulos  $2\theta$ : 24.716, 29.856 y 47.202 y fosfato de potasio ( $\text{KPO}_3$ ) en los ángulos  $2\theta$ : 31.342.



**Figura 33.-** Difracción de rayos-X correspondiente a la ceniza de bagazo de agave.

De acuerdo a la literatura, el bagazo es distinguido por estar constituido mayoritariamente por un material carbonoso, altamente cristalino y con altas concentraciones de un álcali en las cenizas de carbón.

Las cenizas generadas tras la quema del bagazo de agave de tequila, las cuales interactuarán químicamente con los refractarios propuestos, exhibieron tras su caracterización por la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX) mayoritariamente los elementos de Ca, Mg, Si y O.

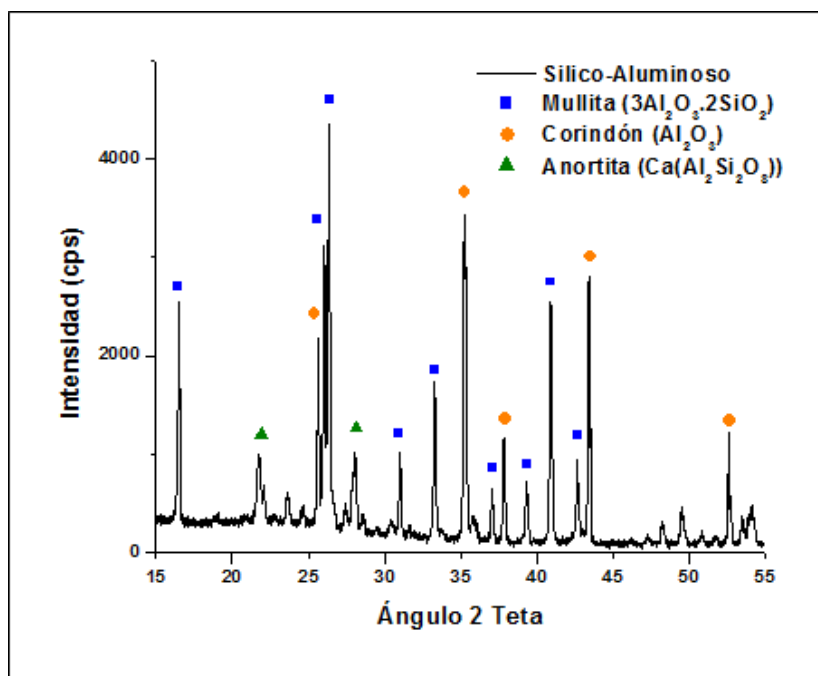
Estos elementos corresponden a aquellos detectados por la técnica de difracción de rayos-X en las fases: calcita, óxido de fosfato de potasio, magnesita. Los resultados pueden ser observados en *la Tabla 15*.

**Tabla 15.-** Análisis químico (% en peso) por fluorescencia de rayos-X de la ceniza del bagazo de agave de tequila.

Elemento (% en peso)									
<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>
11.43	38.29	4.28	1.71	3.42	1.39	1.39	0.73	1.64	35.72

### 5.3. Análisis correspondiente al sistema refractario 1 (sílico-aluminoso)

El análisis por difracción de rayos-X obtenido para el refractario sílico-aluminoso es mostrado en la *Figura 34*, en el cual las fases identificadas de acuerdo a las reflexiones principales hkl son: mulita en los ángulos  $2\theta$ : 26.39, 16.50 y 40.85; corindón en los ángulos  $2\theta$ : 35.27, 43.44 y 25.66; anortita en los ángulos  $2\theta$ : 28.04 y 21.75.



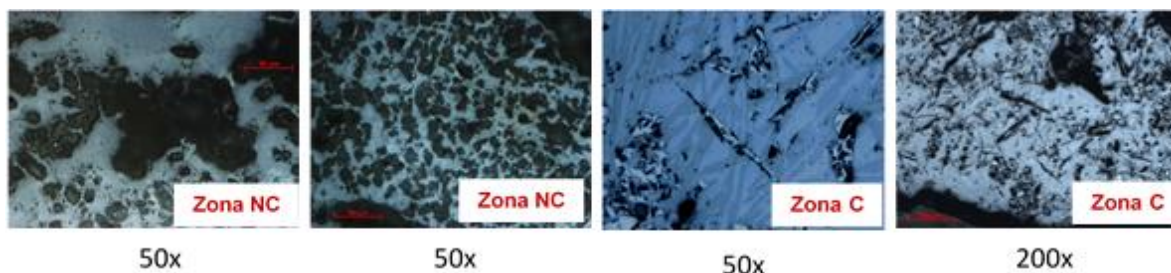
**Figura 34.-** Difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario sílico-aluminoso.

En la *Figura 35* se muestra las imágenes obtenidas por microscopía óptica modo campo claro correspondiente a la microestructura del refractario sílico-aluminoso.

En dicha microestructura se puede identificar la zona corroída, como aquella que no sufrió del fenómeno de corrosión. Además, se aprecia la distribución granulométrica del refractario (granos grandes, pequeños y finos), los límites de grano, porosidad granular e intergranular.

Concentrándonos en la zona de corrosión, en esta puede apreciarse que los granos fueron disueltos como consecuencia de una fuerte interacción entre la escoria fundida del bagazo de agave y las fases iniciales del refractario sílico-aluminoso, dando la formación de nuevas fases, las cuales pueden ser identificadas con morfologías de agujas y pequeños rombos precipitados alrededor de las agujas.

Finalmente, el análisis de penetración de la escoria observada y medida en el microscopio para este refractario fue de 2450  $\mu\text{m}$ .



**Figura 35.-** Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario sílico-aluminoso. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.

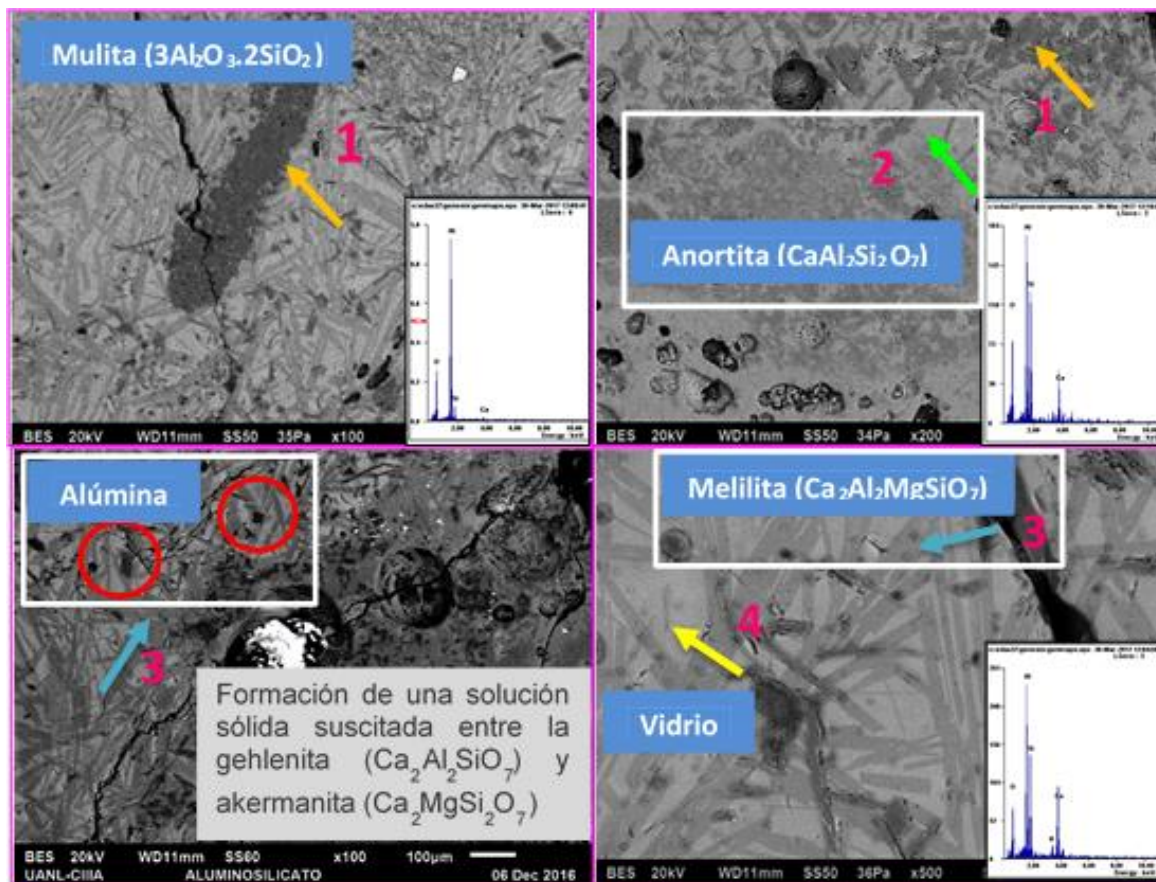
En la *Figura 36*, se muestran los resultados microestructurales analizados mediante microscopía electrónica de barrido del refractario sílico-aluminoso. A través del estudio, se aprecia en la microestructura la presencia de dos tipos de fases, las cuales son identificadas en la imagen con los números, 1 (tono gris oscuro) y 2 (tono gris claro). De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 1 corresponde a la *mulita* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y la fase señalada por el punto 2 corresponde a la *anortita* ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ); ambas fases correspondientes al refractario silico-aluminoso en estado no corroído.

Así mismo, en las imágenes de la misma *Figura 36*, se aprecian otros 2 tipos de fases presentes, las cuales son identificadas con los números 3 (tono gris oscuro, morfología tipo de agujas) y 4 (tono gris claro).

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 3 corresponde a la *melilita* ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{MgSiO}_7$ ), la cual se sugiere fue formada tras la disolución de los granos de *mulita* y *anortita* ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), tras su interacción con los óxidos de silicio, calcio y magnesio presentes en la escoria fundida. Esta reacción propició la formación de la fase *akermanita* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), de manera que ésta última formó una solución sólida con la *gehlenita* ( $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$ ) dando lugar a la formación de la fase *melilita*.



Por otro lado, la fase señalada por el punto 4 corresponde a la formación de una *fase vítrea*, la cual se sugiere fue formado con el excedente de los elementos presentes en la ceniza fundida como son silicio, calcio, aluminio, potasio, magnesio.



**Figura 36.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario sílico-aluminoso.

En la *Tabla 16* se muestran los resultados del microanálisis por EDS del refractario sílico-aluminoso.

**Tabla 16.-** Análisis químico realizado en el refractario sílico-aluminoso.

Elemento	% Peso		
	1	2	3
<b>O</b>	40.68	39.50	35.92
<b>Al</b>	45.64	25.36	24.72
<b>Si</b>	13.67	26.06	20.22
<b>Ca</b>	-	9.08	16.88
<b>K</b>	-	-	2.27
<b>Total</b>	100	100	100

En la *Tabla 17* se resumen las características físico-químicas en el refractario sílico-aluminoso antes y después del ataque químico. Este refractario presentó de acuerdo a los resultados de porosidad y densidad de bulto valores de 24% y 2.3 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

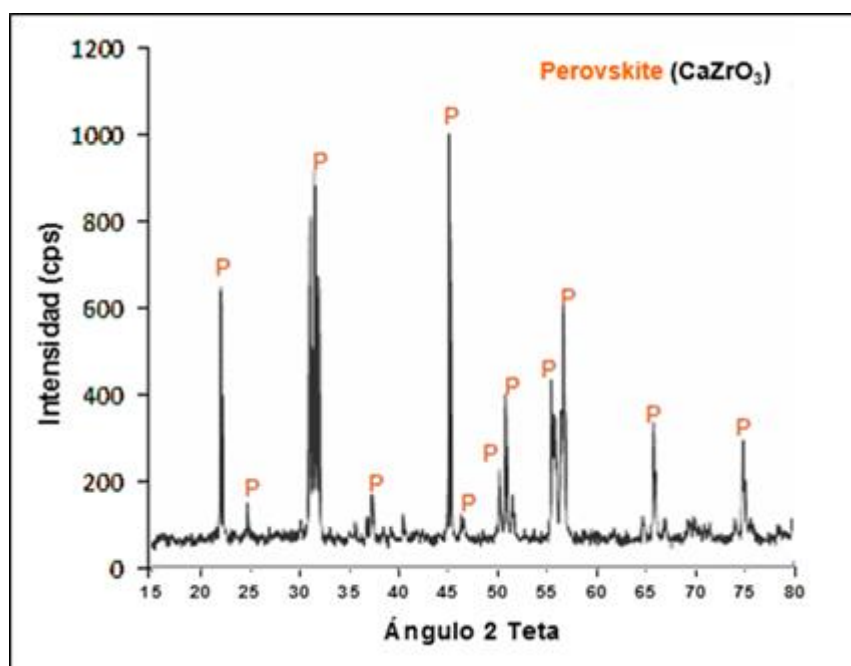
De los valores más interesantes reportados se encuentra el nivel de penetración de la ceniza, el cual fue de 2450 µm. Otro resultado importante es la formación de fases una vez que fue atacado químicamente el refractario. Mediante estudios estequiométricos, apoyados con los análisis químicos semicuantitativos por espectroscopia de dispersión de energía y la forma de la partícula, se pudo establecer que se formó la fase melilita (Ca<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub>), la cual tiene un punto de fusión de 1600°C y espineles de tipo (Mg,Fe)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con puntos de fusión de 2135°C y 1890°C, respectivamente. Estos espineles se conocen como espinel de magnesia-alúmina (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y hercinita (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

**Tabla 17.-** Características físico-químicas en el refractario sílico-aluminoso antes y después del ataque químico.

Sistema refractario	PA (%)	DB (gr/cm <sup>3</sup> )	Penetración (µm)	Fases iniciales	Fases formadas
Sílico-aluminoso	24	2.3	2450	Mulita (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub> ) Anortita (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) Corindón (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Melilita (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> MgSiO <sub>7</sub> ) Espineles (Mg,Fe)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Vidrio

#### 5.4. Análisis correspondiente al sistema refractario 2 (circonato de calcio)

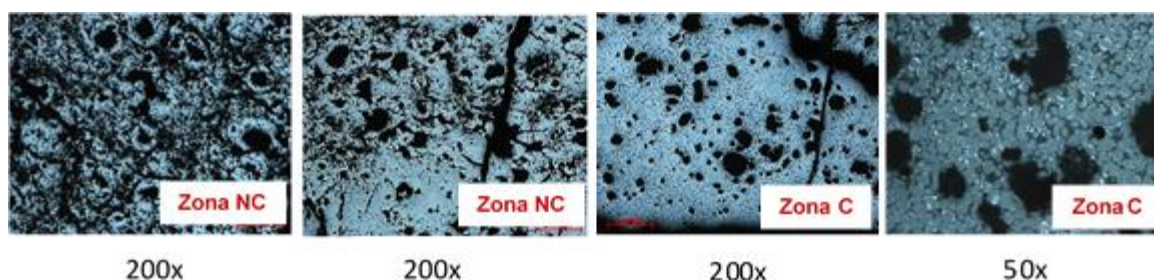
El patrón de difracción de rayos-X obtenido para el refractario de circonato de calcio es mostrado en la *Figura 37*, en el cual la fase única y principal identificada de acuerdo a las reflexiones principales hkl para es: perovskita en los ángulos  $2\theta$ : 45, 32 y 22.



**Figura 37.-** Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de circonato de calcio.

La *Figura 38* muestra las imágenes obtenidas por microscopía óptica modo campo claro, correspondiente al refractario de circonato de calcio. En dichas imágenes se pueden identificar las zonas de corrosión y no corrosión. Además, se aprecia que el refractario presenta un tamaño de grano uniforme como consecuencia del uso de partículas muy finas en su elaboración. Además, pueden observarse los límites de grano, porosidad granular e intergranular.

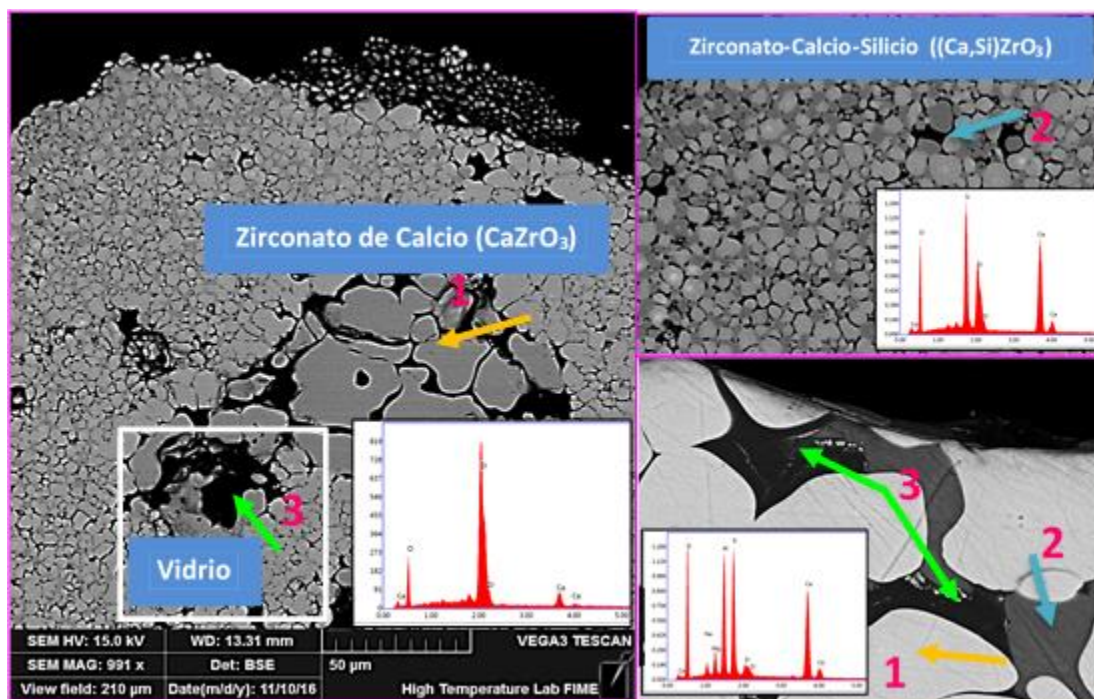
Mediante el análisis realizado en la zona de corrosión, se puede apreciarse que entre los granos del circonato de calcio (gris claro brillante) existe la presencia de una fase que puede ser identificada en una tonalidad gris oscuro. Su presencia se atribuye a la penetración de la escoria fundida a través del refractario. Dicha penetración de escoria observada y medida mediante el microscopio resultó ser de 4600  $\mu\text{m}$ .



**Figura 38.-** Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario circonato de calcio. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.

En la *Figura 39* se muestra la microestructura del sistema 2 (circonato de calcio). En las imágenes se observan tres tipos de fases identificadas a diferentes magnificaciones.

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en la microestructura, la fase señalada en las imágenes como el punto 1 corresponde a la *perovskita* ( $\text{CaZrO}_3$ ), fase principal de la matriz refractaria. El punto 2, indica la fase modificada del circonato de calcio debido a su reacción con el silicio proveniente de la escoria fundida, el cual entro en solución sólida con la perovskita, modificándola a una perovskita de tipo  $((\text{Ca},\text{Si})\text{ZrO}_3)$ . Finalmente, en el punto 3 es señalada la *fase vítrea*, la cual fue formada alrededor de los granos del circonato de calcio como producto de la solidificación de los óxidos provenientes de la escoria fundida del bagazo de agave.



**Figura 39.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de circonato de calcio.

En la *Tabla 18* se muestran los resultados del microanálisis por EDS del refractario circonato de calcio.

**Tabla 18.-** Análisis químico realizado en el refractario circonato de calcio.

Elemento	% Peso		
	1	2	3
O	29.43	36.41	39.96
Zr	63.30	20.04	3.51
Ca	7.27	29.75	25.22
Si	-	13.81	13.83
Na	-	-	2.12
Mg	-	-	2.53
Al	-	-	12.83
Total	100	100	100



En la *Tabla 19* se resumen las características físico-químicas en el refractario circonato de calcio antes y después del ataque químico. Este refractario presentó de acuerdo a los resultados de porosidad y densidad de bulto valores de 3.23% y 5.16 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

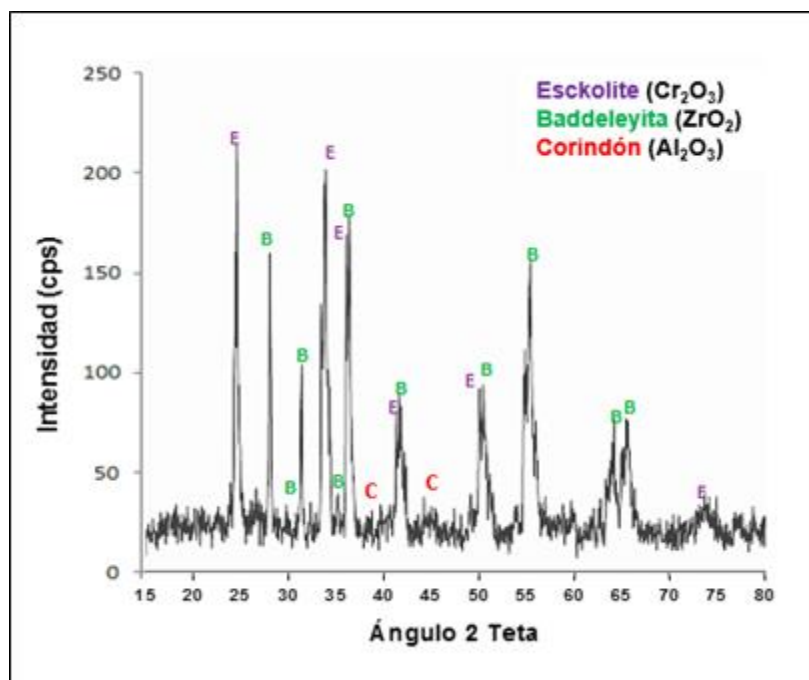
Entre los valores más interesantes reportados se encuentra el nivel de penetración de la ceniza, el cual fue de 4600 µm. En lo que respecta en la nueva formación de fases ante el ataque, mediante estudios estequiométricos apoyados con los microanálisis químicos semicuantitativos por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y características morfológicas de las fases, se estableció que se formó una fase *perovskita* modificada, al entrar en solución sólida los átomos de silicio con la estructura de la *perovskita* ((Ca,Si)ZrO<sub>3</sub>). Esta perovskita mantiene la integridad física tras tener una temperatura de fusión alrededor de los 2300°C.

**Tabla 19.-** Características físico-químicas en el refractario circonato de calcio antes y después del ataque químico.

Sistema refractario	PA (%)	DB (gr/cm <sup>3</sup> )	Penetración (µ)	Fases iniciales	Fases formadas
Circonato de calcio	3.23	5.16	4600	Perovskita (CaZrO <sub>3</sub> )	Perovskita ((Ca, Si) ZrO <sub>3</sub> )

### 5.5. Análisis correspondiente al sistema refractario 3 (cromo)

En la *Figura 40* se muestra el patrón de difracción de rayos-X correspondiente al refractario de alto contenido de cromo. Mediante el análisis, las fases identificadas de acuerdo a las reflexiones principales hlk son: eskolate en los ángulos 2θ: 25, 34 y 50; badeleyita en los ángulos 2θ: 30.49, 28.44 y 31.68; corindón en los ángulos 2θ: 35.27, 43.44 y 25.66.



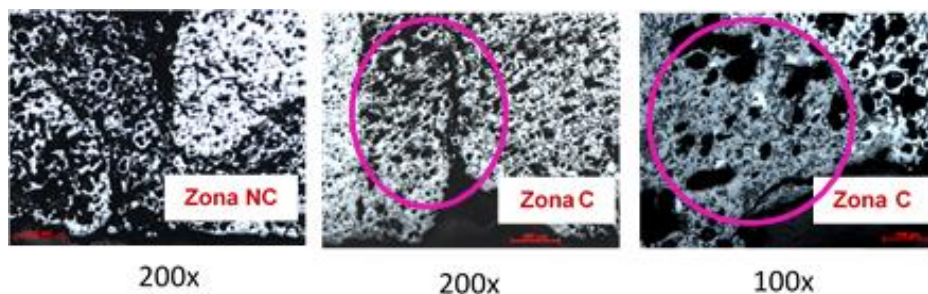
**Figura 40.-** Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de cromo.

La *Figura 41* muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica modo campo claro, correspondientes al refractario de alto contenido de cromo, en donde son identificadas las zonas de corrosión y de no corrosión.

En dichas imágenes pueden apreciarse la distribución granulométrica del refractario (granos grandes, pequeños y finos), los límites de grano, porosidad granular e intergranular.

Mediante las observaciones realizadas a la zona de corrosión (señalada mediante elipses en color rosa) puede apreciarse que los granos fueron disueltos como consecuencia de una fuerte interacción entre la escoria fundida del bagazo de agave y las fases iniciales del refractario de cromo.

La penetración de la escoria observada y medida en el microscopio para este refractario fue de 1200  $\mu\text{m}$ .



**Figura 41.-** Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de cromo. NC= zonas sin corrosión; C= zonas corroídas.

En la *Figura 42* se presenta las imágenes correspondientes al análisis microestructural a través del uso de la microscopía electrónica de barrido de refractario de cromo (sistema 3), en donde se aprecian dos tipos de fases, las cuales son identificadas con los números 1 (tono gris oscuro) y 2 (tono blanco). De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 1 corresponde a la *eskolita* ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y la fase señalada por el punto 2 corresponde a la *baddeleyita* ( $\text{ZrO}_2$ ); ambas fases correspondientes al refractario de alto contenido de cromo en estado no corroído.

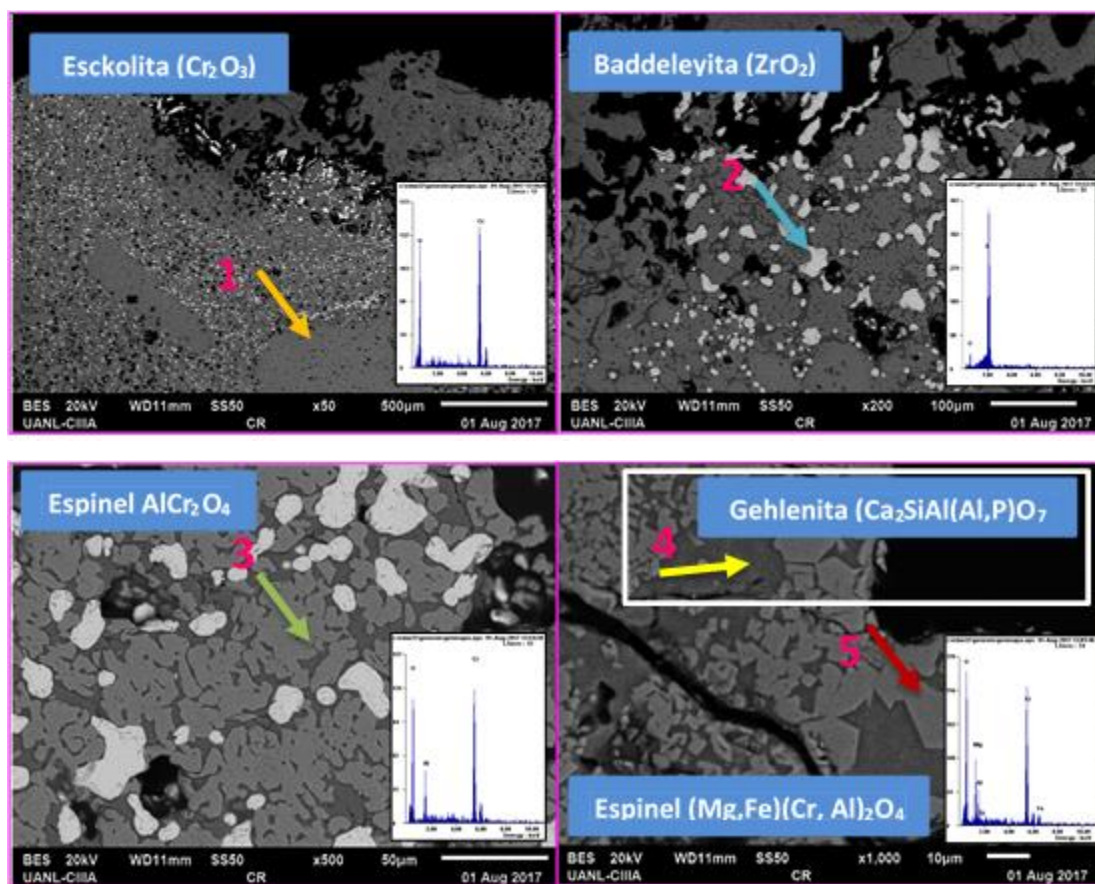
Así mismo, en la microestructura del refractario de cromo en estado corroído presenta 3 tipos de fases, las cuales son identificadas con los números, 3 (tono gris claro, morfología tipo dendrítica), 4 (tono gris oscuro) y 5 (tono gris claro).

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 3 corresponde a un *espinel de tipo* ( $\text{AlCr}_2\text{O}_4$ ), la cual se sugiere fue formada tras la disolución de los granos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al interaccionar con el aluminio presente en la escoria fundida.

La fase señalada por el punto 4 corresponde a la *gehlenita* ( $\text{Ca}_2\text{SiAl}(\text{Al},\text{P})\text{O}_7$ ), la cual se sugiere fue formada tras la disolución de los granos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tras su interacción con el silicio, calcio, fósforo provenientes de la escoria fundida.



Respecto a la fase señalada por el punto 5 corresponde a un *espinel* de tipo  $(Mg,Fe)(Cr, Al)_2O_4$ , esta fase se sugiere fue formada tras la disolución de los granos de  $Cr_2O_3$  al interaccionar con el *aluminio* ( $Al^{+2}$ ), magnesio ( $Mg^{+3}$ ) y *hierro* ( $Fe^{+3}$ ).



**Figura 42.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de cromo.

En la *Tabla 20* se muestran los resultados del microanálisis por EDS del refractario de cromo.

**Tabla 20.-** Análisis químico realizado en el refractario de cromo.

Elemento	% Peso				
	1	2	3	4	5
O	25.11	28.83	27.90	30.24	27.02
Cr	74.89	-	62.21	-	46.51
Zr	-	71.17	-	-	-
Al	-	-	09.89	11.17	06.63
Si	-	-	-	16.91	-
P	-	-	-	08.67	-
Ca	-	-	-	33.00	-
Mg	-	-	-	-	13.31
Fe	-	-	-	-	06.53
Total	100	100	100	100	100

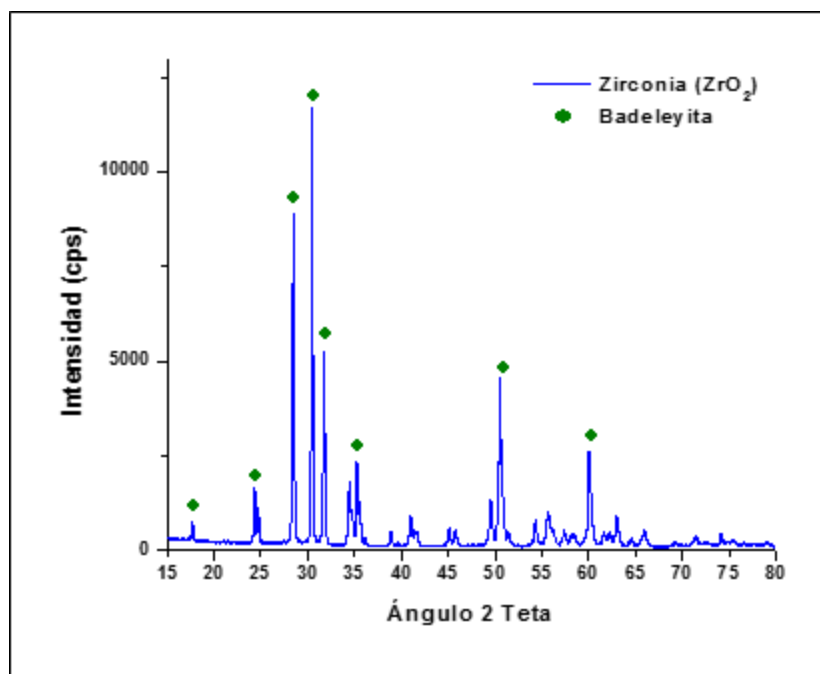
En la *Tabla 21* se resumen las características físico-químicas en el refractario de cromo antes y después del ataque químico. Este refractario presentó de acuerdo a los resultados de porosidad y densidad de bulto valores de 16% y 4.2 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Los valores más interesantes reportados son: (1) el nivel de penetración de la ceniza, el cual fue de 1200 µm. (2) La formación de fases después de atacado el refractario. Mediante análisis estequiométricos apoyados con los análisis químicos semicuantitativos por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y la morfología de la fase, se pudo establecer que se formó la fase espinel (AlCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), la cual tiene un punto de fusión de 1600°C, la *gehlenita* (Ca<sub>2</sub>SiAl(Al,P)O<sub>7</sub>) con puntos de fusión de 1593°C y espineles de tipo (Mg,Fe) (Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con puntos de fusión en un rango de temperatura de 1890°C-2100°C.

**Tabla 21.-** Características físico-químicas en el refractario de cromo antes y después del ataque químico.

Sistema refractario	PA (%)	DB (gr/cm <sup>3</sup> )	Penetración (µ)	Fases iniciales	Fases formadas
Cromo	16	4.2	1200	Esckolita (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Badeleyita (ZrO <sub>2</sub> )	Espinel AlCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Gehlenita (Ca <sub>2</sub> SiAl(Al,P)O <sub>7</sub> ) Espinel (Mg,Fe)(Cr, Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

## 5.6. Análisis correspondiente al sistema refractario 4 (circonia)

El patrón de difracción de rayos-X obtenido para el refractario de circonia es mostrado en la *Figura 43*. La fase cristalina principal identificada de acuerdo a las reflexiones principales hkl es: badeleyita en los ángulos  $2\theta$ : 30.49, 28.44 y 31.68.

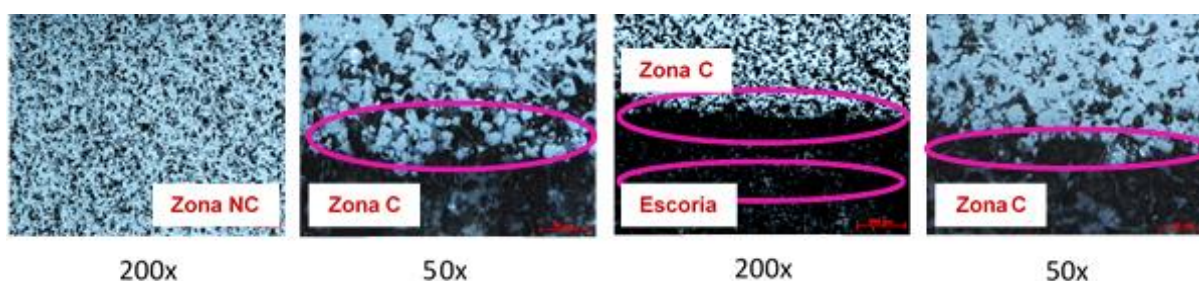


**Figura 43.-** Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de circonia.

La *Figura 44* muestra las imágenes obtenidas por microscopía óptica modo campo claro correspondiente a la microestructura del refractario de circonia, en donde son identificadas las zonas de corrosión, no corrosión y ceniza (escoria). Además, en dichas imágenes puede apreciarse que el refractario presenta un tamaño de grano uniforme, como consecuencia de ser elaborado con partículas muy finas. Adicionalmente se observan los límites de grano y la porosidad granular.

Con respecto a la zona de corrosión, en esta zona se puede apreciar que los granos de circonia no fueron disueltos, pero alrededor de éstos, se observa la precipitación de una fase que puede ser identificada, ya que exhibe un tono gris oscuro y es señalada mediante una elipse de color rosa en las imágenes.

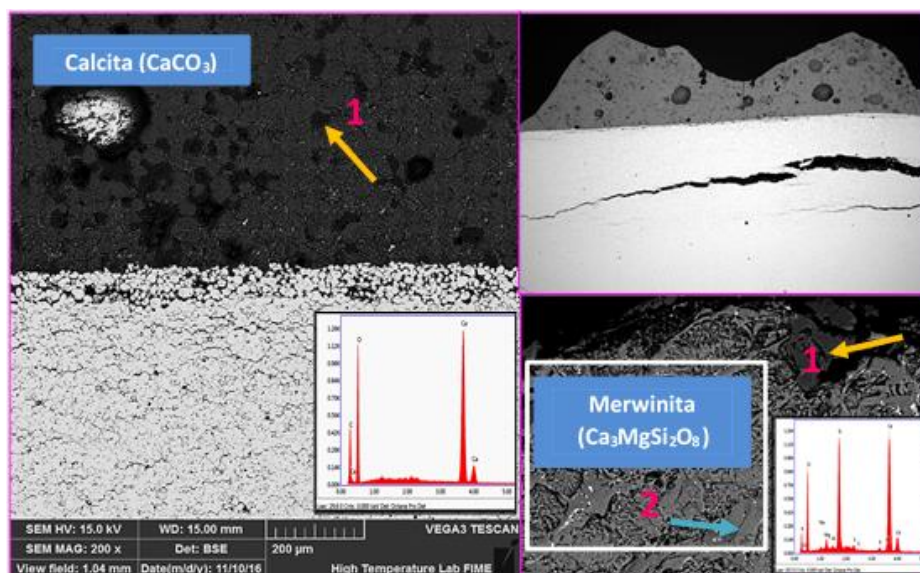
La penetración de escoria observada y medida en el microscopio para este refractario fue de 2800  $\mu\text{m}$ .



**Figura 44.-** Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de circonia. NC= zona de no corrosión; C= zona de corrosión y Escoria.

En la *Figura 45* se aprecia en las imágenes de la microestructura analizada por MEB del refractario de circonia. Se indican tres tipos de fases presentes, las cuales son identificadas con los números 1 (tono negro), 2 (tono claro) y 3 (tono blanco).

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 1 corresponde a la *calcita* ( $\text{CaCO}_3$ ), la fase señalada por el punto 2 corresponde a la *merwinita* ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), ambas fases presentes en la escoria fundida y solidificada al exterior del refractario de circonia. La fase correspondiente al tono blanco es la *badeleyita* ( $\text{ZrO}_2$ ).



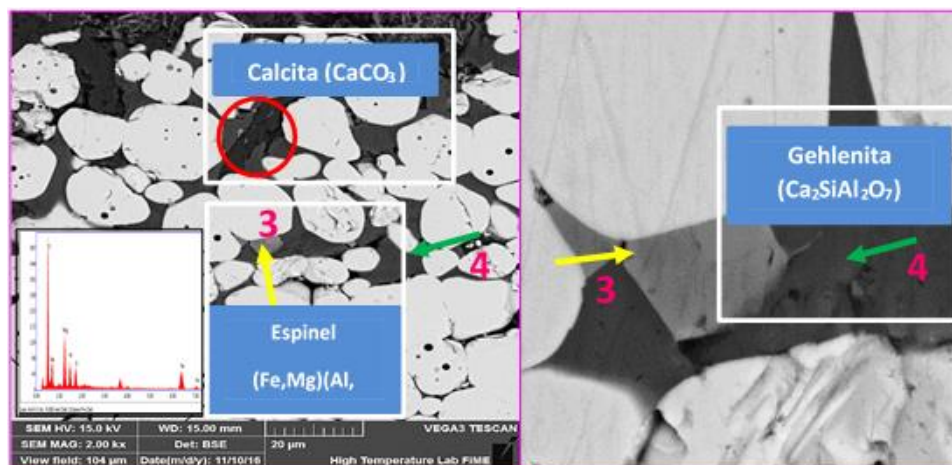
**Figura 45.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de circonia.

Siguiendo con el análisis del refractario de circonia, en la *Figura 46*, se aprecian las imágenes de la microestructura correspondiente a este refractario. Mediante el análisis se pudieron observar también otros dos tipos de fases presentes, las cuales son identificadas con los números 3 (tono gris claro), 4 (tono gris oscuro).

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 3 corresponde a un *espinel tipo*  $((Fe, Mg) (Al, Si)_2O_4)$ , esta fase se sugiere fue formada tras la fusión de la escoria de la ceniza de bagazo de agave, que al formar fuera del refractario la fase calcita y merwinita, hubo elementos que quedaron en exceso como el Ca, Al, Mg, Si, Fe.

Estos elementos difundieron a través de la porosidad y los límites de grano del refractario de circonia, fomentando así la formación de dicho espinel, así como la precipitación de la fase *gehlenita*  $(Ca_2SiAl_2O_7)$ , la cual es señalada por el punto 4.





**Figura 46.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS elaborados en el refractario de circonia.

En la *Tabla 22* se muestran los resultados del microanálisis por EDS del refractario de circonia.

**Tabla 22.-** Análisis químico realizado en el refractario de circonia.

Elemento	% Peso			
	1	2	3	4
<b>C</b>	10.19	-	-	-
<b>O</b>	49.82	42.23	39.15	42.19
<b>Ca</b>	39.99	39.26	-	31.24
<b>Mg</b>	-	3.48	14.28	-
<b>Si</b>	-	15.02	4.89	10.97
<b>Fe</b>	-	-	35.06	-
<b>Al</b>	-	-	6.61	15.60
<b>Total</b>	100	100	100	100

En la *Tabla 23* se resumen las características físico-químicas en el refractario de circonia antes y después del ataque químico. Este refractario presentó de acuerdo a los resultados de porosidad y densidad de bulto valores de 2.44% y 5.81 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

El nivel de penetración de la ceniza reportado fue de 2800 µm. La formación de fases después de atacado el refractario resultó en la formación de la fase *gehlenita* (Ca<sub>2</sub>SiAl(Al,P)O<sub>7</sub>) con puntos de fusión de 1593°C, la fase *merwinita* (Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) con punto de fusión de 1550°C y la fase espinel (Fe,Mg) (Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con puntos de fusión en un rango de temperatura de 1890°C-2100°C.

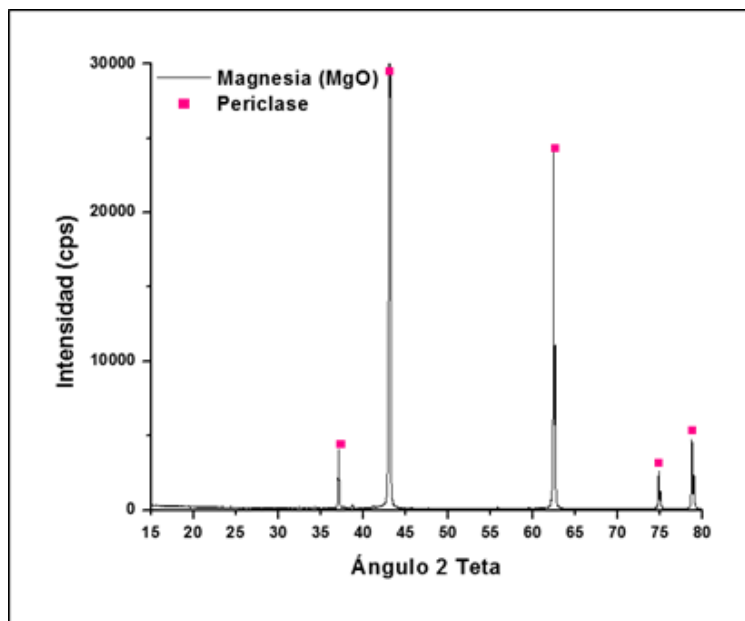
**Tabla 23.-** Características físico-químicas en el refractario de circonia antes y después del ataque químico.

Sistema refractario	PA (%)	DB (gr/cm <sup>3</sup> )	Penetración (µm)	Fases iniciales	Fases formadas
Circonia	2.44	5.81	2800	Badeleyita (ZrO <sub>2</sub> )	Merwinita (Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) Gehlenita (Ca <sub>2</sub> SiAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) Espinela (Fe,Mg)(Al, Si) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

### 5.7.-Análisis correspondiente al sistema refractario 5 (magnesia)

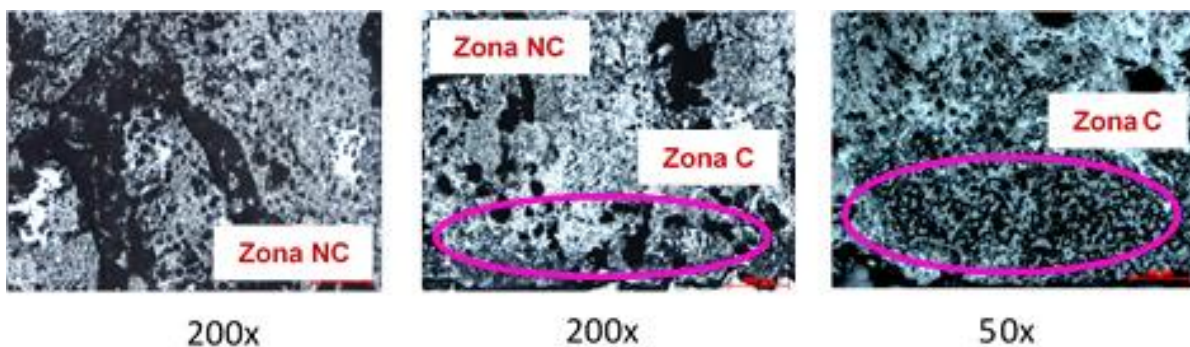
El patrón de difracción de rayos-X obtenido para el refractario de magnesia es mostrado en la *Figura 47*. La fase identificada de acuerdo a las reflexiones principales hkl es: periclase en los ángulos 2θ: 43.07 62.40 y 78.69.

Imágenes de la microestructura del refractario de magnesia antes y después de ser atacado por las cenizas del bagazo de agave fueron obtenidas, con la finalidad de realizar un análisis comparativo y con ello evaluar la penetración o disolución de los granos en caso de que la hubiese.



**Figura 47.-** Patrón de difracción de rayos-X correspondiente al análisis del refractario de magnesia.

La *Figura 48* muestra las imágenes correspondientes a la microestructura del refractario de magnesia en el que son identificadas las zonas de corrosión y las zonas no corroídas. En dichas imágenes pueden apreciarse los límites de grano, porosidad granular e intergranular. La zona de corrosión es señalada en las imágenes mediante elipses en color rosa. Además, la penetración fue medida con el software del microscopio arrojando un valor de 250  $\mu\text{m}$ .

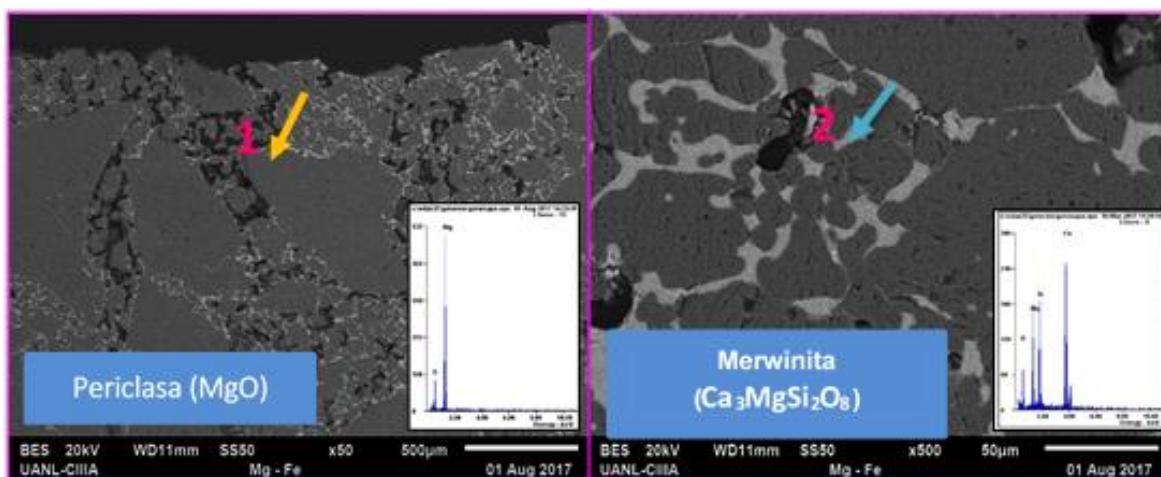


**Figura 48.-** Imágenes obtenidas por microscopía óptica campo claro, correspondientes al refractario de magnesia. NC= zonas no corroídas, C= zonas con corrosión.



En la *Figura 49* se aprecian las imágenes de la microestructura del refractario de magnesita analizado por MEB. A través del análisis se pudo observar dos tipos de fases, las cuales son identificadas con los números 1 (tono gris oscuro) y 2 (tono blanco).

De acuerdo al microanálisis EDS realizado en cada punto, la fase señalada por el punto 1 corresponde a la *magnesita* ( $MgO$ ) y la fase señalada por el punto 2 corresponde a la *merwinita* ( $Ca_3MgSi_2O_8$ ).



**Figura 49.-** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y EDS realizados en el refractario de magnesita.

En la *Tabla 24* se muestran los resultados del microanálisis por EDS del refractario de magnesita.

En la *Tabla 25* se resumen las características físico-químicas en el refractario de magnesita antes y después del ataque químico. Este refractario presentó de acuerdo a los resultados de porosidad y densidad de bullo valores de 8.41% y 3.2 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Los valores más interesantes reportados son: (1) el nivel de

penetración de la ceniza, el cual fue de 250  $\mu\text{m}$ . (2) La formación de fases después de atacado el refractario. Mediante análisis estequiométricos apoyados con los análisis químicos semicuantitativos por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y la morfología de las partículas, se pudo establecer que se formó la fase *merwinita* ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) con punto de fusión de 1550°C.

**Tabla 24.-** Análisis químico realizado en el refractario de magnesita.

Elemento	% Peso	
	1	2
<b>O</b>	30.21	32.67
<b>Mg</b>	69.79	16.37
<b>Si</b>	-	16.48
<b>Ca</b>	-	34.47
<b>Total</b>	100	100

**Tabla 25.-** Características físico-químicas en el refractario de magnesita antes y después del ataque químico.

Sistema refractario	PA (%)	DB ( $\text{gr/cm}^3$ )	Penetración ( $\mu$ )	Fases iniciales	Fases formadas
<b>Magnesita</b>	8.41	3.2	250	<b>Periclasa (MgO)</b>	<b>Merwinita (<math>\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8</math>)</b>

## 5.8. Resumen de los 5 sistemas refractarios estudiados bajo el ataque de ceniza

En la *Tabla 26* se resumen las características físicas y químicas de los 5 sistemas refractarios estudiados en el presente trabajo de investigación.

**Tabla 26.-** Representación de los cinco sistemas refractarios realizados en este trabajo de investigación. PA (%) = porosidad aparente, DB (gr/cm<sup>3</sup>) = densidad de bullo.

Sistema Refractario	PA (%)	DB (gr/cm <sup>3</sup> )	Penetración (μm)	Fases iniciales	Fases formadas
<b>Magnesia</b>	8.41	3.2	250	Periclasa (MgO)	<b>Merwenita (Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)</b>
<b>Cromo</b>	16	4.2	1200	Esckolite (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Badeleyite (ZrO <sub>2</sub> )	<b>Espinel AlCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> <b>Gehlenita (Ca<sub>2</sub>SiAl(Al,P)O<sub>7</sub>)</b> <b>Espinel (Mg,Fe)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Sílico-aluminoso</b>	24	2.3	2450	Mulita (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ) Anortita (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) Corindón (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Melilita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub>)</b> <b>Espineles (Mg,Fe)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> <b>Fase vítrea</b>
<b>Circonia</b>	2.44	5.81	2800	Badeleyita (ZrO <sub>2</sub> )	<b>Merwenita (Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)</b> <b>Gehlenita (Ca<sub>2</sub>SiAl(Al,P)O<sub>7</sub>)</b> <b>Espinel (Fe,Mg)(Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Circonato de calcio</b>	3.23	5.16	4600	Perovskita (CaZrO <sub>3</sub> )	<b>Perovskita ((Ca,Si)ZrO<sub>3</sub>)</b> <b>Fase vítrea</b>

# CAPÍTULO VI

## CONCLUSIONES

De acuerdo a esta investigación, el objetivo principal de la misma como se mencionó anteriormente, es el siguiente: Evaluar a nivel laboratorio, los efectos de la temperatura de gasificación ( $1450^{\circ}\text{C}$ ) sobre la microestructura y la resistencia al ataque químico de 5 sistemas refractarios al contacto con el ataque químico de la ceniza del bagazo de tequila de agave; esto con el fin de predecir el daño ocasionado en los distintos refractarios al contacto con la ceniza y poder seleccionar el sistema más eficiente durante el proceso de gasificación de biomasa.

A partir de los resultados que se obtuvieron en el Capítulo V, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1.- La variación de la distribución granulométrica con la que se elaboren los refractarios es crucial en la obtención de niveles de penetración ocasionados por cenizas fundidas. Los refractarios que tenían una pequeña variación entre los tamaños de grano, manifestaron mayores niveles de penetración, tal es el caso de los refractarios de circonia y circonato de calcio; ya que al tener una matriz más fina (en tamaño de partícula), las partículas se convierten más reactivas en comparación de granos más gruesos.
- 2.- Mediante esta investigación también fue posible establecer el mecanismo de reacción exhibido entre la ceniza de bagazo de agave de tequila y los diferentes refractarios, dando especial seguimiento a la detección de nuevas fases formadas en éstos.

3.- Mediante este estudio se evidenció que la penetración de la ceniza fundida a través de los límites de granos y porosidad de los refractarios fomentó la disolución de los granos y en consecuencia la formación de nuevas fases, a excepción del refractario de circonia.

4.- El refractario de magnesita presentó una disolución en sus granos de MgO tras su interacción con el silicio y calcio, dando lugar a la formación de la fase *merwinita* ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ).

5.- El refractario de alto cromo presentó una disolución en sus granos de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tras su interacción con el silicio y calcio, fomentando la formación de la fase *gehlenita* ( $\text{Ca}_2\text{SiAl}(\text{Al},\text{P})\text{O}_7$ ). Además, se presentó la disolución de sus granos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dando la formación de *espineles base cromo-aluminato de magnesio y hierro*.

6.- El refractario sílico-aluminoso presentó una disolución en sus granos de *mulita* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y *gehlenita* ( $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$ ), tras su interacción con el silicio, calcio y magnesio propiciando la formación de la fase *akermanita* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) y su posterior transformación en la fase *melilita* ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{MgSiO}_7$ ), así como la formación de *espineles base aluminato de magnesio y hierro*.

7.- El refractario de circonia no presentó una disolución en sus granos; sin embargo, la escoria fundida penetró por su porosidad y límites de grano, dando lugar a la formación de la fases: *gehlenita* ( $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$ ), *calcita* ( $\text{CaCO}_3$ ) y *espineles de tipo* ( $\text{Fe},\text{Mg}$ ) ( $\text{Al},\text{Si}$ ) $_2\text{O}_4$ .

8.- El refractario de  $\text{CaZrO}_3$  presentó una disolución en sus granos tras su interacción con el silicio propiciando la formación de la fase *perovskita de tipo* ( $(\text{Ca},\text{Si})\text{ZrO}_3$ ); así como la precipitación de una fase *vítrea* alrededor de sus granos rico en Ca, Na, Mg, Al y Si.

9.- Todas las fases formadas en los diferentes sistemas refractarios poseen puntos de fusión superiores a los 1500°C, temperatura que está por encima del límite máximo de operación de un gasificador biomásico. Por lo tanto, se concluye que la mayoría de ellos podrían ser empleado en el revestimiento de un gasificador biomásico alimentado con bagazo de agave de tequila; sin embargo, es de suma importancia analizar la resistencia al ataque químico en condiciones dinámicas.

# CAPÍTULO VII

## RECOMENDACIONES

Se recomienda estudios del ataque químico por ceniza fundida mediante ensayos dinámicos.

Se recomienda complementar los estudios cristalográficos mediante la técnica de espectroscopía Raman, difracción de rayos-X, tanto por el método haz rasante como por Rietveld; así como el uso de la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS) para la identificación de fases formadas después del ataque químico por ceniza fundida.

Se recomienda el estudio de ataque químico en un rango de temperaturas más amplio de 900°C a 1400°C.

Se recomienda escalar el estudio a nivel planta piloto mediante el uso de un gasificador experimental, para de esta manera considerar parámetros más apegados a la realidad en un proceso de gasificación biomásico.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jorge Maximiliano Huacuz Villamar, La biomasa en la transición energética de México, Boletín IIE, 2015, abril-junio, 56-53
- [2] (World Energy Council, 2013). World Energy Resources. Bioenergy.
- [3] Castells, X. Cadavid, C. Campos, E. Flotats, X. García, J. Gaya, J. Jurado, L. Ruíz-Álvarez F. Cremades, L. y Velo, E. 2008. Tratamiento y valorización energética de residuo. Madrid, España.
- [4] Madrid, V. 2009. Energías renovables. Fundamentos, tecnologías y aplicaciones. Madrid, España.
- [5] Anes, 2013. Energía renovable. Publicado por Asociación Nacional de Energía solar. México, D.F., México.
- [6] Ambientum, 2013. Energía: La biomasa y su contribución al abastecimiento energético mundial. Madrid, España
- [7] Universidad Pontificia Bolivariana. Desarrollo de integración tecnológica de recursos energéticos renovables en sistemas productivos agrícolas y agroindustriales del departamento de córdoba. Montería, Córdoba. 2012.
- [8] Graham, R. L., Nelson, R., Shehan, J., Perlack, R., & Wright, L. (2007). Current and potential U.S. corn stover supplies. *Agronomy Journal* 99, 1-11.
- [9] Wilhelm, W. W., Johnson, J. M., Hatfield, J., Voorhees, W. B., & Linden, D. (2004). Crop and soil productivity response to corn residue removal: a literature review. *Agronomy Journal* 96, 1- 17.
- [10] MWPS. (2000). *Conservation Tillage Systems and Management: Crop Residue Management with No-Till, Ridge-Till, and Mulch-Till*. Ames, Iowa: Second Edition, MWPS-45.



[11] Jones, C. A., Griggs, R. H., Williams, J., & Srinivasan, R. (s.f.). *Depósito de Documentos de la FAO*.

<http://www.fao.org/docrep/T2351S/T2351S03.htm#Predicción de la erosión hídrica y eólica del suelo>.

[12] [www.nationmaster.com](http://www.nationmaster.com). (2009).

[http://www.nationmaster.com/graph/env\\_mun\\_was\\_gen-environment-municipal-waste-generation](http://www.nationmaster.com/graph/env_mun_was_gen-environment-municipal-waste-generation).

[13] BUN-CA. (Septiembre de 2002). *Manuales sobre energías Renovables. BIOMASA*. Recuperado el 9 de 10 de 2009, de Manuales sobre energías Renovables. BIOMASA: <http://www.bun-ca.org/publicaciones/BIOMASA.pdf>

[14] Gil, J., Corella, J., Aznar, M.P. y Caballero, M.A. 2006. Biomass Gasification in Atmospheric and Bubbling Fluidized Bed: Effect of the Type of Gasifying Agent on the Product Distribution. *Biomass & Bioenergy*

[15] Castells, X. Cadavid, C. Campos, E. Flotats, X. García, J. Gaya, J. Jurado, L. Ruíz-Álvarez F. Cremades, L. y Velo, E. 2009. Tratamiento y valorización energética de residuos. Madrid, España.

[16] La puerta, M., *et al.* ISSN 0378-3820. 2008. Gasification and Co-Gasification of Biomass Wastes: Effect of the Biomass Origin and the Gasifier Operating Conditions. *Fuel Processing Technology*.

[17] Aznar, M., Mayna, J. J., García, G., Sánchez, J. L., Murillo 2008. Influence of Freeboard Temperature, Fluidization Velocity, and Particle Size on Tar Production and Composition during the Air Gasification of Sewage Sludge. *Energy & Fuels*.

[18] SENER (2014). Balance Nacional de Energía 2013, México.

[19] Comisión Nacional Forestal SEMARNAT. Programa Nacional de Dendroenergía Forestal 2007-2012.

- [20] Samperio, J. (2007). Prospectiva del uso de la Bioenergía en México. Seminario “Cambio climático. El Caso de México”. Academia de Ingeniería, Septiembre.
- [21] Arvizu, J. (2008). Potencial Eléctrico Regional de Fuentes de Biomasa en México. *Energía Racional*, pp 12-18, Año 18, No. 69, Oct-Dic.
- [22] SENER, Iniciativa para el Desarrollo de las Energías Renovables en México. *Energía de la Biomasa* (2012). Noviembre.
- [23] Diario Oficial de la Federación. Decreto por el que se aprueba el Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables 2014-2018. (2014). Lunes 28 de abril.
- [24] Romo et al. (2012). Generación de Electricidad mediante residuos sólidos urbanos. *Guía de Usuario*. 1ª Edición, octubre.
- [25] SAGARPA. Futuro de la Producción de Biocombustibles en México (2013). 29 de noviembre.
- [26] SENER, Prospectiva de Energías Renovables PER 2014-2018
- [27] IRENA. Renewable Energy Prospect: MEXICO. REmap 2030. May 2015.
- [28] Diario Oficial de la Federación. Ley de Desarrollo y Promoción de los Bioenergéticos. (2008). Febrero 1.
- [29] Garay, C. Guevara, C. y Sorto, J. 2008. Desarrollo de una nueva cocina mejorada para leña basada en el principio de gasificación de flujo cruzado natural. El Salvador.
- [30] Guillén, O. 2004. Energías Renovables: Una perspectiva ingenieril. Trillas. México, D.F., México.
- [31] Nogués, S., García-Galindo, D. y Rezeau A. 2010. *Energía de la biomasa* Zaragoza, España.

- [32] Martín, M.J. (2008). Estudio de la gasificación para diferentes tipos de combustibles
- [33] Higman, C. A. A. Gasification. In Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems; Miller, B. G., Tillman, D. A., Eds.; Academic Press/ Elsevier, Burlington, MA, 2008;p 434
- [34] Phillips, J. N. CoalFleet RD&D Augmentation Plan for Integrated, Gasification Combines Cycle (IGCC) Power Plants; Report 1013219; Electric Power Research Institute: Palo Alto, CA, January 2007.
- [35] Estrada, C.A., Zapata, A.: Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calorífica y su utilización en generación de potencia y calor, Scientia et Technica, (2004), X, 155-9.
- [36] Bordas, A. S. y Elías, C. X. 2011. Energía, agua, medioambiente territorialidad y sostenibilidad. Páginas: 118, 812-814. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España.
- [37] Nordgreen, T., Liliedahl, T., Sjöström, K.: Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidized bed gasification of biomass, Fuel, (2006), 85, 689-694.
- [38] Department of Trade and Industry: "Gasification of solid and liquid fuels for power generation", Technology status report, TSR 008, December (1998).
- [39] Kurkela, E., Kurkela, M.: Advanced biomass gasification for high-efficiency power, publishable final activity report of BiGPower Project, VTT Tiedotteita-Research notes, (2009), 2511, 7-52.
- [40] Cuba, A. 2011. Piloto de gasificador downdraft operado con biomasa. Universidad Politécnica de Cataluña, UPC. Cataluña, España.
- [41] Moreno González, Javier. 2010. Simulación de gasificación de biomasa en lecho

fluidizado burbujeante. Universidad Carlos III de Madrid.

[42] Moilanen, A. Nasrullah, M. y Kurkela, E. 2009. The effect of biomass feedstock type and process parameters on achieving the total carbon conversion in the large scale fluidized bed gasification of biomass..Helsinki, Finlandia.

[43] Nemtsov, D.A. y Zabaniotou, A. 2008. Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*.

[44] [http://www.interciencia.org/v35\\_07/515.pdf](http://www.interciencia.org/v35_07/515.pdf) Ramón Rodríguez Macías, Ernesto G. Alcantar González, Gilberto Iñiguez Covarrubias, Francisco Zamora Natera, Pedro M. García López, Mario A. Ruiz López y Eduardo Salcedo Pérez.

[45] Maa, P.S y Bailie RC. 2001. Influence of particle sizes and environmental conditions on high temperature pyrolysis of cellulose material. Virginia, EE.UU.

[46] Grønli, M.G., Varhegyi, G. y Di Blasi, C. 2002. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of wood. Nápoles, Italia.

[47] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M. y SubramanianP. 2007. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable EnergyReviews*.

[48] Raveendran, K., Ganesh, A. y Khilar, K.C. 1995. Influence of mineral matter on biomasspyrolysis characteristics. *Fuel*. 74(12). 1812–1822.

[49] Castells, X. Cadavid, C. Campos, E. Flotats, X. García, J. Gaya, J. Jurado, L. Ruíz-Álvarez F. Cremades, L. y Velo, E. 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos. Madrid, España.

[50] Janeiro M. R. 2009. Estudio de la gasificación para diferentes tipos de combustibles. Ciclos Combinados, Cogeneración y Sistemas Avanzados. Zaragoza, España.

[51] NETL, 2010. Gasification in detail Types of Gasifiers. Pittsburgh, EE.UU.

- [52] Refractories manual. American Foundrymen's Society. Foundry Refractories Manual Committee, 1963.
- [53] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé, op. Cit., p. 656.
- [54] Universidad Tecnológica de Pereira, Refractarios, [www.utp.edu.co/~publio17/refractarios.htm](http://www.utp.edu.co/~publio17/refractarios.htm).
- [55] William D. Callister, Jr., op. Cit., p. 447.
- [56] Universidad Tecnológica de Pereira, op. Cit.
- [57] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé, op. cit., p. 657.
- [58] Universidad Tecnológica de Pereira, op. Cit
- [59] Compuestos cerámicos, Ciencia de Materiales, 4º curso, 2004/2005.
- [60] Sandra San Martín, op. Cit.
- [61] Jaeger, H.: 630 MW IGCC targets cost parity at \$1600/kw and 38.5% efficiency, Gas.Turbine World, (2005).
- [62] Lin, J.C.M.: Development of a high yield and low cycle time biomass char production.
- [63] Taber, W.A.: Refractories for gasification, Refractories Applications and News 8 (2003) 1822.
- [64] Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K.: Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency, Applied Catalysis A: General, (2004).
- [65] Rabou, L. P. L. M.: Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier, Fuel, (2005).

[66] Jan Janša, Vaclav Peer, and Petra Pavloková. Effect of Small-scale Biomass Gasification at the State of Refractory Lining the Fixed Bed Reactor. Published by AIP Publishing.

[67] Refractories for gasification reactors – A gasification technology supplier's point of view. Dirk Volkmann, Managing Director, Christian Reuther, Process Engineer, Dr. Tino Just, Process Engineer, Future Energy GMBH, Hals Bruecker, Strasse 34, 09599 Freiberg, Germany.

[68] G. Thevenin, J. Poirier, P. Prigent, A. Fourcault, J. P. Robert-Arnouil, E. Edme, F. Marias, R. Demarthon. Modelling and Design of a Refractory Lining for a Biomass Gasification Reactor Fed by a Plasma Torch. *Waste Biomass Valor* (2014) 5:865–877.

[69] Franco, C., Pinto, F., Gulyutlu, I., Cabrita, I.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, *Fuel*, (2003).

[70] P. Mondal, G.S. Dang, M.O. Garg. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1395–1410.

[71] H. Soll-Morris, C. Sawyer, Z.T. Zhang, G.N. Shannon, J. Nakano, S. Sridhar\*. The interaction of spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with molten  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}_x\text{--SiO}_2$  slags. *Fuel* 88 (2009) 670–682.

[72] Tetsuya Kenneth Kaneko, Jingxi Zhu\*, Nathan Howell, Peter Rozelle, Seetharaman Sridhar. The effects of gasification feedstock chemistries on the infiltration of slag into the porous high chromia refractory and their reaction products. *Fuel* 115 (2014) 248–263.

[73] Guanjun Zhang, Markus Reinmöller\*, Mathias Klinger, Bernd Meyer. Ash melting behavior and slag infiltration into alumina refractory simulating co-gasification of coal and biomass. *Fuel* 139 (2015) 457–465.

[74] Karol Nicia, Edgardo Coda Zabetta, Mikko Hupa, Leena Hupa. Testing procedures for refractory material in bottom grid of biomass/waste-fired CFBs.

Naantali, 2009.

[75] P. Gehre\*, C.G. Aneziris, D. Veres, C. Parr, H. Fryda, M. Neuroth. Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1077–1086.

[76] Yamamura T, Hamazaki Y, Kaneshige T, Toyoda T, Nishi M, Kato H. Alumina-spinel castable refractories for steel teeming ladle. *Taikabutsu Overseas* 1992; 12:21–7.8.

[77] Parr C, Bin L, Valdelievre B, Wöhrmeyer C, Touzo B. The advantages of calcium aluminate cement containing castables for steel ladle applications. In: *Proceedings of ALAFAR 2004*. CD-ROM; 2004.9.

[78] P. Gehre\*, C.G. Aneziris, D. Veres, C. Parr, H. Fryda, M. Neuroth. Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1077–1086.

[79] Patrick Gehre \*, Christos G. Aneziris. Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 4051–4062.

[80] James P. Bennett and Kyei-Sing Kwong. Failure mechanisms in high chrome oxide gasifier refractories. *Metallurgical and Materials Transactions a*. 888—volume 42a, april, 2011.

[81] L.E. Fryda, K.D. Panopoulos, E. Kakaras. Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. *Powder Technology* 181 (2008) 307–320.

[82] Ayhan Demirbas. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005) 171–192.